

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

CENTRE DE RECHERCHE ET

FORMATION DOCTORALE EN

SCIENCES, TECHNOLOGIE, ET

GEOSCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ET ANALYTIQUE APPLIQUÉ



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

POSTGRADUATE SCHOOL OF

SCIENCE, TECHNOLOGY AND

GEOSCIENCE

APPLIED PHYSICS

**Synthèse d'hydroxides doubles lamellaires de type
nickel/Aluminium modifiés par les organoanions: Application
à la détection électrochimique du méthylparathion et du
funuron**

THESE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat / PhD en Chimie

Par : **KAMENI WENDJI Aude Peggy**
Master en Chimie Inorganique

Sous la direction de

NGAMENI E.

Professeur, Université de Yaoundé I

TONLE KENFACK I.

Professeur, Université de Dschang

Année Académique : 2021



REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES
B.P. 812 Yaoundé

Département de Chimie Inorganique
Tel : (237) 242 80 74 79



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE
P. O. Box 812 Yaoundé

Department of Inorganic Chemistry
Tel: (237) 242 80 74 79

ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE DE DOCTORAT/PhD DE KAMENI WENDJI AUDE PEGGY

Nous soussignés, **NANSEU NJIKI Charles Péguy**, *Professeur*, Président du jury ; **TONLE KENFACK Ignas**, *Professeur*, Rapporteur et **DJOUFAC WOUMFO Emmanuel**, Professeur, Examineur ; attestons que **Mme KAMENI WENDJI AUDE PEGGY**, matricule **05X163**, a bel et bien effectué toutes les corrections qui lui ont été exigées par les membres du jury lors de sa soutenance du 01 avril 2021 dans la salle S01/S02 du bloc pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I sur le sujet « **Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires de type Nickel/Aluminium modifiés par des organoanions : Application à la détection électrochimique du méthylparathion et du fenuron** », en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat/PhD en Chimie de l'Université de Yaoundé I, spécialité Chimie Inorganique, option Chimie Analytique .

En foi de quoi la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Président

Pr NANSEU NJIKI C.P.

Rapporteur

Pr TONLE KENFACK I.

Membre

Pr. DJOUFAC WOUMFO E.





**RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE DE DOCTORAT/PhD DE
Madame KAMENI WENDJI Aude Peggy (Matricule 05X163)**

Le Jeudi 1^{er} Avril 2021 à 13 heures dans la salle S01/S02 du Bloc Pédagogique de la Faculté des Sciences l'Université de Yaoundé I, Madame KAMENI WENDJI Aude Peggy, Matricule 05X163, étudiante de l'UR Chimie et Applications (CRFD-STG) a soutenu une thèse de Doctorat/PhD sur le thème :

'Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires de type Nickel/Aluminium modifiés par des organoanion Application à la détection électrochimique du méthylparathion et du fénuron',

devant le jury composé de :

Président : NANSEU NJIKI Charles Péguy, Professeur, Université de Yaoundé I ;

Rapporteur : NGAMENI Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I ;
TONLE KENFACK Ignas, Professeur, Université de Dschang ;

Membres : DJOUFAC WOUFMO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I ;
NJOYA DAYIROU, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I ;
ETOH Marie Annie, Maître de Conférences, Université de Douala

Pendant près de 40 minutes, la candidate a présenté de manière synthétique l'essentiel de son travail dont la qua des résultats obtenus a été jugée très bonne. L'exposé a démontré la maturité de la candidate sur le plan pédagogique Cet exposé a été suivi d'échanges entre le jury et la candidate, échanges qui ont mis en exergue la bonne maîtrise sujet par l'impétrante et qui se sont traduits par les réponses satisfaisantes données à la plupart des questions pos par les membres du jury.

Le travail réalisé par Madame KAMENI WENDJI Aude Peggy, est une contribution significative à l'électroanal des pesticides utilisés localement par les agriculteurs. Les capteurs mis au point et optimisés permettent en effe détection et la quantification de cette classe de composés dans les milieux naturels. La candidate a par ailleurs moi qu'elle maîtrise de nombreuses techniques d'analyse électrochimique.

Eu égard à ce qui précède, le jury, à l'unanimité de ses membres, a décidé de décerner à Madame KAMENI WENDJI Aude Peggy, le diplôme de Doctorat/PhD en Chimie de l'Université de Yaoundé I, spécialité Chimie Inorganique, option Chimie Analytique, avec la mention **Très Honorable**.

Le Président

Pr NANSEU NJIKI C. P.

Les Rapporteurs

Pr NGAMENI Emmanuel

Pr TONLE KENFACK Ignas

Les Membres

Pr DJOUFAC WOUFMO Emman

Pr NJOYA DAYIROU

Pr ETOH Marie Annie



Dédicace

A mon mari NJINE BEMEMBA CHARLES

A mes enfants FRED NATHAN, YANIS MAEL, EUNICE

MORANE et EDNA KEREN.

A mes parents M et Mme WENDJI Paul et Bernadette

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique Analytique Appliquée (LCPAA) de l'Université de Yaoundé I. Il n'aurait pas été finalisé sans l'aide d'un certain nombre de personnes à qui j'ai le plaisir d'adresser mes remerciements les plus sincères.

Au Professeur NGAMENI Emmanuel, Chef de l'équipe de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I, pour m'avoir accueillie au sein de cette grande équipe et pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Son sens de rigueur a toujours constitué pour moi une grande motivation.

Au Professeur TONLE KENFACK Ignas, de l'Université de Dschang pour avoir encadré ce travail. Malgré ses multiples occupations il l'a suivi de très près, il s'est toujours montré disponible pour les échanges scientifiques.

Au Docteur KENNE DEDZO Gustave, Chargé de cours à l'Université de Yaoundé I pour m'avoir encadré durant tout mon séjour en thèse ; en apportant son expertise dans ce travail et pour les longues discussions scientifiques que nous avons eues. Il a toujours été ouvert pour d'éventuels échanges scientifiques.

Au Docteur TCHEUMI Hervé Leclerc, Chargé de cours à l'Université de Maroua pour m'avoir initié à la recherche, à l'utilisation du logiciel GPES pour l'enregistrement des signaux en électrochimie et pour m'avoir aidé à mieux comprendre les techniques électrochimiques. Malgré la distance, il a toujours eu une oreille attentive pour les discussions scientifiques.

Au Professeur NANSEU-NJIKI Charles Péguy, qui ne cesse d'œuvrer activement pour le bon fonctionnement du laboratoire ; toujours prêt à nous ramener sur le bon chemin comme tout bon père.

Aux Docteurs SIAKAM WENDJI Anicet et NGASSA PIEGANG Guy-Bertrand, je vous suis reconnaissante pour votre soutien et votre aide dans la réalisation de certaines parties de ce travail.

Aux Docteurs PENGOU Martin, DEUTCHOUA Arlette, NGUELO Boniface, pour avoir su me guider dès mon arrivée au laboratoire.

A NGOUNE Bertrand, KUNGO Serge, FOZING Ariane, MOUAFO Edwige, TCHOUMI Firmin, MATANGOUE Baudelaire, NDOUNKEU Blondel, SIEUGAING Marie et tous les autres doctorants du LCA, pour tous les moments de joie passés ensemble.

A tous les enseignants chercheurs du LCPAA de l'Université de Yaoundé I, pour leurs conseils.

A toutes les générations d'étudiants du Laboratoire de Chimie Analytique (LCA), merci pour l'ambiance conviviale qui a régné entre nous durant ce long parcours.

A maman BEMEMBA Nathalie pour l'amour et le soutien que tu m'apportes

A mes amis, les docteurs NGNIE Gaele et SEUMO Patrick, Mmes NGOKO Christelle, SEUYEP Huguette, DJIABE Aristide, MOTCHUENG Eléonore, M. TCHOUMENE Roland.

A la famille TADIE Alain, je dis merci pour l'encadrement multiforme qu'elle a su me procurer depuis ma tendre enfance jusqu'à ce jour.

A mes frères et sœurs, MOUKAM Liliane, WENDJI Parfait, DJEUGA Éric, DJEUGA Clémence SIAKAM Flora, TCHOUAMENI Hermann, TCHAMOU Roméo, BOTCHACK Hyacinthe et WENTCHOKO Daniel, je vous remercie pour vos encouragements incessants et pour le soutien moral et financier dans un cadre familial revigorant que vous avez toujours su créer.

A mes neveux et nièces, merci pour la joie que vous mettez dans mon cœur.

A tous ceux qui de près ou de loin ont participé à mon éducation et à la réalisation de ce travail et que j'ai omis de citer, qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

J'adresse des remerciements particuliers aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'accordent en acceptant de prendre de leur temps pour examiner ce travail.

Sommaire

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS	v
SOMMAIRE	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
RÉSUMÉ.....	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
I.1. Hydroxydes doubles lamellaires	4
I.1.1. Historique	4
I.1.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.1.3. Méthodes de synthèses des HDL	11
I.1.4. Modification des hydroxydes doubles lamellaires	15
I.1.5. Applications des HDL.....	18
I.2. Pesticides	21
I.2.1. Principales classes de pesticides	21
I.2.2. Toxicité des pesticides.....	23
I.3. Détection des pesticides : Cas du fénuron et du methylparathion	24
I.3.1. Généralités sur le fénuron et le methylparathion.....	24
I.3.2. Méthodes conventionnelles d'analyse.....	27
I.3.3. Analyse électrochimique des pesticides.....	28
CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	34
II.1. Réactifs chimiques	34
II.2. Synthèse des matériaux	36
II.2.1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	36
II.2.2. Modification des hydroxydes doubles lamellaires	37
II.2.3. Caractérisation des matériaux	38
II.3. Electroanalyse des pesticides	42
II.3.1. Elaboration des électrodes de travail.....	42
II.3.2. Techniques électrochimiques utilisées	44
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	48

III.1. Caractérisation physicochimique des matériaux synthésés	48
III.1.1. Caractérisation par diffractométrie de rayons X.....	48
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
III.1.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique	58
III.1.4. Caractérisation électrochimique	62
III.2. Etude du comportement électrochimique du fenuron.....	67
III.2.1. Electroanalyse du fenuron sur électrode à pâte de carbone non modifiée	68
III.2.2. Analyse du fenuron sur électrode à pâte de carbone modifiée.....	70
III.2.3. Influence de la vitesse de balayage sur EPC/NiAl-DSS	72
III.2.5. Optimisation des paramètres de détection du fenuron	74
III.2.6. Influence de la concentration	77
III.3. Etude du comportement électrochimique du méthylparathion	80
III.3.1. Comportement électrochimique du méthylparathion sur électrode de carbone vitreux	80
III.3.2. Comportement électrochimique du signal du méthylparathion sur électrode à film de HDL81	81
III.3.4. Influence de la vitesse de balayage.....	84
III.3.5. Reproductibilité du signal.....	86
III.3.6. Optimisation des paramètres de détection sur ECV/NiAl-BEHP	89
III.3.7. Détection du méthylparathion en présence du para nitrophénol	97
CONCLUSION GÉNÉRALE	101
RÉFÉRENCES.....	103
COMMUNICATIONS ET ARTICLES SCIENTIFIQUES TIRÉS DU TRAVAIL	119

Liste des abréviations

<i>ATR</i>	<i>Réflectance totale atténuée</i>
<i>BEHP</i>	<i>Bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate</i>
<i>DPV</i>	<i>Voltammétrie impulsionnelle différentielle</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffraction des rayons X</i>
<i>DSS</i>	<i>Dioctylsulfosuccinate</i>
<i>ECV</i>	<i>Electrode de carbone vitreux</i>
<i>EPC</i>	<i>Electrode à pâte de carbone</i>
<i>HDL</i>	<i>Hydroxyde double lamellaire</i>
<i>IR</i>	<i>Infra rouge</i>
<i>MP</i>	<i>Méthylparathion</i>
<i>NiAl</i>	<i>HDL à base de nickel et d'aluminium rapport molaire 3/1</i>
<i>NiAl-BEHP</i>	<i>NiAl modifié par le BEHP</i>
<i>NiAl-DSS</i>	<i>NiAl modifié par le DSS</i>
<i>PNP</i>	<i>Paranitrophénol</i>

Liste des figures

Figure 1 : Structure de l'hydrotalcite selon Feitknech.	5
Figure 2 : Structures (A) d'un octaèdre, (B) d'un feuillet et (C) empilement en couches successives dans le cas de la brucite.	6
Figure 3 : Représentation de la formation d'un HDL par substitution partielle d'une fraction de cations divalents par des cations trivalents	7
Figure 4 : Différentes séquences d'empilement des feuillets (symétries) en fonction de la nature des anions interfoliaires : (a) symétrie prismatique, (b) symétrie octaédrique	10
Figure 5 : Dispositif expérimental d'une synthèse de HDL par coprécipitation	12
Figure 6 : Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires en film mince induite par la réduction électrochimique de l'eau. Adapté de	14
Figure 7 : Modification d'un HDL par échange anionique	16
Figure 8 : Principe de calcination – reconstruction (effet mémoire) adapté de	17
Figure 9 : Principaux domaines d'application des HDL. Adapté de	18
Figure 10 : Devenir des herbicides dans l'environnement, adapté de	23
Figure 11 : Formule développée du fénuron	25
Figure 12 : Structure chimique du méthylparathion	25
Figure 13 : Dégradation du méthylparathion en milieu aqueux. Adapté de	26
Figure 14 : Dispositif électrochimique d'analyse	29
Figure 15 : Allure de voltammogrammes enregistrés par voltammétrie impulsionnelle différentielle dans une solution contenant 3 espèces électroactives (A, B et C)	30
Figure 16 Analyse d'une espèce électroactive (C) sur une électrode en l'absence et en présence d'un médiateur rédox (M)	31
Figure 17 : Structure chimique du BEHP et ionisation en milieu aqueux	35
Figure 18 : Structure chimique du sodium dioctylsulfosuccinate	35
Figure 19 : Dispositif de synthèse du NiAl par coprécipitation	36
Figure 20 : Dispositif de synthèse de NiAl-DSS par coprécipitation	38
Figure 21 : Principe de la diffractométrie des rayons X	40
Figure 22 : Schéma illustratif d'une électrode à pâte de carbone modifiée	44

Figure 23 : (a) : Programmation des potentiels dans une expérience de voltammétrie cyclique et (b) : Voltammogramme cyclique d'un système monoélectronique réversible.....	45
Figure 24 : (A) : Programmation en potentiel dans une expérience de voltammétrie impulsionnelle différentielle. (B) : Voltammogramme obtenu en présence d'un réducteur dans la solution électrolytique.	47
Figure 25 : Diffractogramme sur poudre de NiAl	49
Figure 26 : Diffractogrammes sur poudre de (a) NiAl et (b) NiAl-DSS	50
Figure 27 : Structures et dimensions de DSS et BEHP d'après Chemskech. Hydrogène (sphère grise) ; Carbone (sphère bleu) ; Oxygène (sphère rouge) ; Soufre (sphère jaune) et Phosphore (sphère verte).51	
Figure 28 : Diffractogrammes sur poudre de (a) NiAl et (b) NiAl-BEHP	52
Figure 29 : Spectre IRTF de NiAl	53
Figure 30 : Spectres IRTF de NiAl-DSS, DSS et NiAl	54
Figure 31 : Spectres IRTF de NiAl, NiAl-BEHPet BEHP.	55
Figure 32 : Spectres IRTF de NiAl et de NiAl-BEHP obtenus à partir de quantités variables de modifiants lors de l'intercalation (10% et 100%).....	58
Figure 33 : Thermogramme (noir) et courbe dérivée (bleu) de NiAl	59
Figure 34 : Thermogrammes de NiAl-DSS et NiAl et courbe dérivée de NiAl-DSS (verte).....	60
Figure 35 : Thermogrammes de NiAl-BEHP et NiAl et courbe dérivée de NiAl-BEHP (rouge)	61
Figure 36 : Voltammogrammes cycliques d'une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$. Signal enregistré entre $-0,4 \text{ V}$ et $0,7 \text{ V}$ à 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux nue.	62
Figure 37 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ enregistrés à 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux modifiée par NiAl.....	64
Figure 38 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ enregistrés à 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux modifiée par NiAl-BEHP	65
Figure 39 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ enregistrés à 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux modifiée par NiAl-DSS.	66
Figure 40 : Superposition des voltamogrammes à l'équilibre d'une solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ obtenus à 50 mV/s sur ECV et ECV modifiées	67
Figure 41 : Voltammogrammes muticycliques du fénuron 5.10^{-5} M sur EPC dans une solution de tampon ammoniacal (TA) $0,1 \text{ M}$, $\text{pH } 4,67$ à une vitesse de 50 mV/s	68
Figure 42 : Structures chimiques de l'isoproturon, du fenuron et du diuron.....	69

Figure 43 : Mécanismes d'oxydation du diuron et de l'isoproturon (Adaptés de Manisankar et al. 2005 et Mani et al. 2015).....	69
Figure 44 : Voltammogrammes multicycliques du fénuron 5.10^{-5} M enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur (A) : EPC/NiAl et (B) : EPC/NiAl-DSS.....	71
Figure 45 : Superposition des premiers voltammogrammes cycliques du fénuron 5.10^{-5} M enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur EPC, EPC/NiAl et EPC/NiAl-DSS.	72
Figure 46 : (A) : Influence de la vitesse de balayage sur le signal électrochimique du fénuron 5.10^{-5} M. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur EPC/NiAl-DSS. (B) : Variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	73
Figure 47 : (A) : Influence du pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone sur le signal électrochimique du fénuron 5.10^{-5} M. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur EPC/NiAl-DSS. (B) : Variation du courant de pic en fonction du pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone.....	75
Figure 48 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du fénuron 5.10^{-5} M sur EPC/NiAl-DSS. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.....	76
Figure 49 : Variation du courant de pic d'oxydation du fénuron en fonction de la concentration de l'analyte en solution (entre $0,5 \mu\text{M}$ et $5 \mu\text{M}$). Les carrés représentent le domaine $0,5 \mu\text{M} - 1 \mu\text{M}$ et les cercles le domaine $1 \mu\text{M} - 5 \mu\text{M}$	78
Figure 50 : Variation du courant de pic d'oxydation du fénuron en fonction de la concentration de l'analyte en solution (entre $1 \mu\text{M}$ et $4,5 \mu\text{M}$).	79
Figure 51 : Voltammogrammes multicycliques du méthylparathion (MP) 5.10^{-5} M dans une solution de tampon phosphate $0,1 \text{ M}$, pH 6,8, sur ECV à la vitesse de balayage de 50 mV/s	80
Figure 52 : Voltammogrammes multicycliques d'une solution de MP 5.10^{-5} M en milieu TP $0,1 \text{ M}$, pH 6,8. (A) : sur ECV/NiAl et (B) : sur ECV/NiAl-BEHP. Vitesse de balayage de 50 mV/s	82
Figure 53 : Superposition des premiers balayages du MP 5.10^{-5} M en milieu TP $0,1 \text{ M}$, pH 6,8 obtenus sur (a) ECV, (b) ECV/ Ni_3AlNO_3 et (c) ECV/NiAl-BEHP. Vitesse de balayage de 50 mV/s	83
Figure 54 : (A) : Voltammogrammes cycliques d'une solution de tampon phosphate $0,1 \text{ M}$ contenant MP 5.10^{-5} M, à des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s . B : tracé du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour des vitesses allant de 10 à 200 mV/s . pour les systèmes nitro et nitroso.	85
Figure 55 : Reproductibilité des signaux de réduction des groupes $-\text{NO}_2$. Série de 10 signaux enregistrés par voltammétrie différentielle impulsionnelle (DPV) sur ECV/NiAl-BEHP, pH 6,8, MP $5 \mu\text{M}$	87
Figure 56 : Processus d'enregistrement du signal de réduction du groupe $-\text{NO}$ du MP réduit.....	88

Figure 57 : Reproductibilité des signaux de réduction des groupes –NO ₂ . Série de 10 signaux enregistrés par voltammétrie DPV sur ECV/NiAl-BEHP, pH 6,8, MP 5 μM.....	88
Figure 58 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du groupe –NO ₂ du MP 5.10 ⁻⁵ M sur EPC/NiAl-BEHP. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.....	90
Figure 59 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du groupe –NO du MP 5.10 ⁻⁵ M sur EPC/NiAl-BEHP. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.....	91
Figure 60 : Influence du potentiel d'électrolyse sur le courant de réduction du groupe –NO sur ECV/NiAl-BEHP. Conditions expérimentales : MP 5.10 ⁻⁵ M en milieu TP 0,1 M, pH 6,8 et 10 s d'électrolyse.	92
Figure 61 : Influence du temps d'électrolyse sur le courant de réduction du groupe –NO sur ECV/NiAl-BEHP. Conditions expérimentales : MP 5.10 ⁻⁵ M en milieu TP 0,1 M, pH 6,8 et potentiel d'électrolyse de -0,80 V.....	93
Figure 62 : Influence de la concentration du MP sur la réponse électrochimique de ECV/NiAl-BEHP dans le cas du groupe –NO ₂ . La figure en Inset représente la droite de calibration. Conditions expérimentales : TP 0,1 M, pH 6,80.....	94
Figure 63 : Influence de la concentration du MP sur la réponse électrochimique de ECV/NiAl-BEHP dans le cas du groupe –NO. La figure en Inset représente la droite de calibration. Conditions expérimentales : TP 0,1 M, pH 6,80, temps d'électrolyse 30 s et potentiel d'électrolyse 0,80 V.....	95
Figure 64 : Signaux des groupes –NO ₂ et -NO d'un mélange équimolaire (50 μM) de méthylparathion et para nitrophénol sur ECV/NiAl-BEHP en milieu TP 0,1 M, pH 6,8.	97
Figure 65 : Signal électrochimique du groupe -NO d'un mélange équimolaire (50 μM) de méthylparathion et para nitrophénol sur ECV/NiAl en milieu TP 0,1 M, pH 6,8.....	98
Figure 66 : (A) : Influence de la concentration du MP sur le signal électrochimique du groupe –NO en présence d'une concentration fixe de para nitrophénol (1 μM) et (B) : Influences simultanées des concentrations de MP et de PNP sur le signal électrochimique des groupes –NO. Conditions expérimentales : TP 0,1 M, pH 6,8, temps d'électrolyse 30 s et potentiel d'électrolyse 0,80 V. Les figures en Inset représentent les droites de calibrations obtenues à partir des courants de pics.....	99

Liste des tableaux

Tableau I : Rayons ioniques de quelques cations divalents et trivalents susceptibles d'être présents dans la structure des HDL	8
Tableau II : Quelques domaines de stabilité des HDL en fonction du rapport M^{II}/M^{III}	9
Tableau III : Phases HDL à l'état naturel ou obtenues par synthèse	12
Tableau IV : Détections du fénuron et du méthylparathion (MP) par voltampérométrie recensées dans la littérature.	32
Tableau V : Liste des produits chimiques utilisés.....	34
Tableau VI : Paramètres d'enregistrement des voltammogrammes par DPV imposés dans le logiciel GPES.	47
Tableau VII : Nombres d'ondes caractéristiques des liaisons mises en évidence dans les spectres IR des matériaux NiAl, NiAl-DSS et NiAl-BEHP.	56
Tableau VIII : Domaines de linéarité, équations des droites de calibration et limites de détection obtenues lors de la quantification du fénuron sur EPC/NiAl-DSS	78
Tableau IX : Performances de quelques capteurs de la littérature utilisés pour la détection du fénuron	79
Tableau X : Récapitulatif des performances des capteurs utilisés pour la détection du MP.....	96
Tableau XI : Domaines de linéarité, équations des droites de calibration et limites de détection obtenues lors de la détection du MP en présence du para nitrophénol	100

Résumé

Dans ce travail, un hydroxyde double lamellaire (HDL) à base de nickel et d'aluminium (Proportion molaire Ni/Al : 3/1) avec des ions nitrates à l'espace interfoliaire a été synthétisé avec succès. Les caractérisations physicochimiques ont permis de montrer que ce matériau (dénommé NiAl) de formule chimique $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente une raie basale d_{003} de 7,94 Å. Ce matériau a été par la suite modifié par intercalation du bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate (BEHP) par échange anionique. Le matériau résultant (NiAl-BEHP) présente une d_{003} de 21,02 Å, indiquant la présence du modifiant dans l'espace interfoliaire. D'autre part, les pics résiduels du HDL non modifié sur le diffractogramme de NiAl-BEHP révèlent la présence de phases non intercalées, indiquant un remplacement partiel des ions nitrates. Le second matériau modifié a été obtenu en intercalant le dioctylsulfosuccinate (DSS) par coprécipitation. Dans ce cas, le matériau résultant (NiAl-DSS) est une phase unique de structure chimique $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{DSS})_{2,8,9,8}\text{H}_2\text{O}$ caractérisée par une d_{003} de 27,4 Å et l'absence de nitrates dans l'espace interfoliaire. Tirant avantage du caractère organophile résultant des modifications, ces matériaux hybrides ont été utilisés pour élaborer des capteurs électrochimiques destinés à l'électroanalyse de quelques pesticides utilisés par les agriculteurs locaux : le méthylparathion et le fenuron. NiAl-DSS incorporé au sein d'une électrode à pâte de carbone a été utilisé pour la détection du fenuron, un herbicide de la famille des phénylurés. Après optimisation des paramètres expérimentaux (pH de la solution électrolytique et pourcentage de modifiant dans la pâte), une limite de détection de 17,8 nM a été obtenue. L'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de NiAl-BEHP a été utilisée pour la détection du méthylparathion. Il a été démontré que la réactivité électrochimique des deux groupes fonctionnels de ce pesticide peut être exploitée pour les analyses quantitatives. Il s'agit du groupe $-\text{NO}_2$ plus sensible mais peu précis et du groupe $-\text{NO}$ moins sensible mais plus précis, avec des limites de détection respectives de 4 nM et 14 nM. En plus du gain en sensibilité, l'utilisation du groupe $-\text{NO}$ présente l'avantage de permettre une détection sélective du MP en présence du PNP, son principal métabolite secondaire. En plus des performances intéressantes qu'elles permettent, ces deux capteurs montrent des aptitudes appréciables dans les milieux réels avec des limites de détection plus basses que les valeurs limites permises par les normes environnementales.

Mots clés : Hydroxyde Double Lamellaire, surfactants anioniques, capteur électrochimique, méthylparathion, paranitrophénol, fenuron

Abstract

The present work is focused on the synthesis of a unique layer double hydroxide (LDH) based on nickel and aluminum (Molar ratio Ni/Al: 3/1) with nitrate at the interfoliar space. Physical and chemical characterizations have shown that this material (Labelled as NiAl) with the chemical formula $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has a basal spacing of 7.94 Å. Subsequently, this material was modified by intercalation of bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (BEHP) by an anion exchange process. The significant shift of d_{003} peak at 21.02 Å reveals that the pristine material has been successfully modified. In addition, the presence of residual peaks on XRD patterns of pristine NiAl on the resulting material (Labelled as NiAl-BEHP) reveals the presence of non-intercalated phases, indicating a partial replacement of nitrate. A second material was obtained by intercalating dioctylsulfosuccinate (DSS) by coprecipitation. The resulting material (labelled as NiAl-DSS) is a single phase of chemical structure $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{DSS})_{2,8,9} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ characterized by a d_{003} at 27.4 Å and the absence of nitrate ions in the interlamellar space. Exploiting the organophilicity inducted during both modifications, these hybrid materials (NiAl-BEHP and NiAl-DSS) were used to develop electrochemical sensors for the detection of methylparathion and fenuron. NiAl-DSS powder incorporated within a carbon paste electrode was used for the detection of fenuron. After optimization of the experimental parameters (pH of the electrolytic solution and percentage of modifier in the paste), a detection limit of 17.8 nM was obtained. A glassy carbon electrode modified with a NiAl-BEHP dispersion was used for the detection of methylparathion. It has been shown that the electrochemical reactivities of two functional groups of this pesticide can be exploited for analytical purpose. The first reactivity assigned to $-\text{NO}_2$ group was more sensitive and less precise whereas the second reactivity assigned to $-\text{NO}$ group was less sensitive and more precise. Limits of detection of 4 nM and 14 nM were respectively obtained using $-\text{NO}_2$ and NO peaks. In addition, using $-\text{NO}$ peak for the quantification of MP, the sensitivity has been improved and the sensor was less influenced by the main interference PNP. Adding to the good performance exhibited by both sensors to their respective targets, they have been used for the determination of those pesticides in a river water with detection limits lower than the limit values allowed by environmental standards.

Keywords: Layer Double Hydroxide, anionic surfactants, electrochemical sensor, methylparathion, paranitrophenol, fenuron

Introduction

Depuis leur découverte en 1842 par des chercheurs suédois, les argiles anioniques ou hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent un intérêt grandissant pour la communauté scientifique (**Malherbe et al., 1997 ; Chao et al., 2008 ; Mousty et al., 2009**). Structurellement, le feuillet élémentaire des HDL est de type brucite (couche d'octaèdres ayant un cation divalent dans les sites octaédriques), caractérisé par des substitutions isomorphiques plus ou moins abondantes par des cations trivalents. Il en résulte un feuillet comportant un excédent de charges positives, ce qui impose la présence d'anions compensateurs qui se logent entre les feuillets consécutifs pour assurer la neutralité de charge des HDL (**Fernandez et al., 2006 ; Schutz et al., 2011 ; Kang et Wang, 2013 ; Tao et al., 2014**). La présence de ces anions dans l'espace interfoliaire représente l'une des particularités des HDL en comparaison des autres minéraux argileux lamellaires également très utilisés. En effet, l'espace interfoliaires de ces derniers est vide ou contient des anions compensateurs plus ou moins hydratés (**Cavani et al., 1991 ; Forano et al., 2006**). De plus, la synthèse des HDL en laboratoire est aisée et se fait à partir de sels métalliques courants. Il est ainsi possible de préparer une infinité de structures en variant la nature et les proportions des cations métalliques ou encore le type d'anions compensateurs (**Carlino et al., 1997 ; Wypych et al., 2005 ; He et al., 2006**). Pour toutes ces raisons, les HDL sont de plus en plus sollicités dans de nombreux domaines :

- en médecine, les HDL sont utilisés comme antiacides grâce à leur capacité à limiter les fortes variations de pH (**Yin et al., 2011**) ;
- comme adsorbant pour l'élimination d'anions par échange ionique (**Zhou et al., 2011**). L'espace interfoliaire des HDL présente une importante affinité pour de nombreux anions organiques ou inorganiques. Ces derniers peuvent facilement être intercalés en remplaçant les anions hôtes (**Yoshitake et al., 2005 ; Chang et al., 2006 ; Chao et al., 2008**). Cette aptitude est également utilisée pour séquestrer et relarguer des composés anioniques présentant un intérêt pharmaceutique (**Yin et al., 2011**)
- comme catalyseur ou support de catalyseur en exploitant sa stabilité thermique, et les propriétés catalytique des HDL sous leur forme calcinée (**Spinicci et al., 1991 ; Wang et O'Hare, 2012 ; Mishra et al., 2018 ;**).

- comme charge de polymères pour améliorer leurs stabilités chimiques et leurs propriétés physiques (durabilité, résistance à la chaleur, ...). (**Yoshitake et al., 2005 ; Chang et al., 2006 ; Chao et al., 2008 ; Jiang et al., 2014 ; Mishra et al., 2018**).

- comme matériau d'électrode pour l'élaboration de capteurs électrochimiques destinés à l'analyse quantitative de pesticides, biomolécules, métaux lourds, ...

Le volet capteur représente certainement le domaine d'application le moins courant des HDL. Pourtant, la détection précise des substances dans un milieu est très importante, surtout dans le domaine environnemental pour le suivi des concentrations en polluants en temps réel dans les écosystèmes. Dans cet ordre d'idées, la détection des pesticides à l'état de traces dans l'environnement (sols et eaux) permet d'identifier les niveaux de pollution et de prendre les mesures adéquates afin de limiter leurs effets néfastes sur la santé humaine et sur les déséquilibres des écosystèmes considérés.

Les pesticides sont des substances chimiques naturelles ou de synthèse, capables d'empêcher ou de limiter le développement des êtres vivants nuisibles aux ressources végétales ou animales nécessaires à l'homme (**Mhammedi et al., 2009 ; Fisher et al., 2011**). L'agriculture est le secteur qui utilise le plus abondamment ces substances, notamment pour le contrôle des différents perturbateurs (herbes, insectes, champignons, rongeurs et oiseaux, ...) susceptibles de nuire aux productions agricoles (**Miller, 2004**). Malheureusement, moins de 10% de pesticides appliqués atteignent effectivement les cibles visées (**Sharaf et al., 2008**). La majeure partie se retrouve dans les sols, les eaux, l'air et même les produits agricoles. À titre d'exemple, la présence de ces pesticides dans le sol réduit la disponibilité des nutriments dans la chaîne alimentaire. Par conséquent, l'usage des pesticides a un effet important sur la prolifération de nombreux être vivants supérieurs (invertébrés du sol, papillons et autres insectes). Ainsi, chez certaines plantes, la présence des pesticides dans le sol empêche la fixation de l'azote, élément nécessaire à leur croissance (**Mhammedi et al., 2009 ; Fisher et al., 2011**). Chez l'homme en particulier, une exposition importante aux pesticides peut provoquer une intoxication aigüe qui survient immédiatement ou peu après une exposition ponctuelle ou de courte durée à un pesticide (**Schulz et al., 2003**). Des intoxications chroniques après un contact prolongé avec de faibles doses de pesticides sont également rapportées (c'est le cas des agriculteurs et des consommateurs de produits agricoles contaminés, ...) (**Usharani et al., 2012**).

Au Cameroun, le methylparathion et le fenuron sont des pesticides largement utilisés (**Torstension et al., 2003 ; Yang et al., 2009**). Le méthylparathion est un insecticide de la

famille des organophosphorés il est employé dans les cultures maraichères, les vergers et les cacaoyères (**Gong et al., 2009**). Le fenuron est un désherbant non sélectif de la famille des phenylurées largement employé pour le désherbage des plantations avant les semences (**Torstenson et al., 2003 ; Cluzeau et al., 2003**). L'usage de ces pesticides s'accompagne de nombreuses conséquences néfastes sur la santé humaine à cause de leur présence dans les eaux consommées par les populations et même dans les productions agricoles. Dans le cas particulier du méthylparathion, sa dégradation conduit à la formation du p-nitrophenol, composé encore plus toxique, persistant et dont l'excellente solubilité dans l'eau favorise la dissémination dans l'environnement (**Bourquin et al., 1979**). Un volet important des multiples stratégies mises en œuvre pour préserver l'environnement de ces produits chimiques néfastes est la mise sur pied de méthodes analytiques efficaces pour leur quantification. C'est la connaissance des seuils de contamination des écosystèmes qui conditionne le choix du type de réponse à apporter ou de précautions à prendre.

C'est dans ce cadre que se situe l'objectif principal de ce travail qui vise la synthèse de HDL fonctionnalisés, leurs caractérisations et leur application à l'élaboration de capteurs électrochimiques destinés à l'électroanalyse quantitative du méthylparathion et du fenuron en milieu aqueux. Le HDL à base de nickel et d'aluminium (rapport molaire 3/1) a été choisi pour sa stabilité chimique. Il a été modifié par deux composés organiques anioniques en milieu aqueux : bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate (BEHP) et le dioctylsulfosuccinate (DSS). Avant l'utilisation de ces matériaux pour l'élaboration des capteurs destinés à la quantification du méthylparathion et du fenuron, ils ont été caractérisés par DRX, TGA, IRTF et par électrochimie.

Ce travail est subdivisé en 3 chapitres. Le premier chapitre essentiellement bibliographique, est consacré à la présentation générale des HDL (naturels, synthétiques et modifiés) et aux pesticides, avec une attention particulière au méthylparathion et au fenuron. Les méthodes de détection de ces pesticides sont également abordées dans ce chapitre. Le deuxième chapitre, présente l'ensemble des méthodes expérimentales, ainsi que les matériaux et matériels utilisés dans le cadre de ce travail. Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Il s'agit de la caractérisation des matériaux synthétisés, de l'électroanalyse du méthylparathion par une électrode de carbone vitreux recouverte par un film de HDL modifié au BEHP et de l'analyse quantitative du fenuron par une électrode à pâte de carbone préparée à partir du HDL modifié au DSS.

Chapitre 1 : Revue de la littérature

Les hydroxydes doubles lamellaires, encore appelés argiles anioniques, sont une classe de matériaux naturels ou synthétiques qui intéressent de nombreux chercheurs en chimie des matériaux. Cet intérêt est lié à leurs propriétés exceptionnelles, leur synthèse relativement aisée à partir de réactifs usuels et la possibilité de les modifier par des stratégies simples, pour des applications spécialisées et ciblées.

I.1. Hydroxydes doubles lamellaires

I.1.1. Historique

Dans la nature, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont une classe de minéraux très peu abondants, couramment appelés hydrotalcites en rapport avec le minéral type de cette famille, l'hydrotalcite (**Malherbe et al., 1997**). Découvert pour la première fois par des chercheurs suédois en 1842, l'hydrotalcite se présente sous la forme d'une poudre blanche ayant l'aspect du talc (**Cavani et al., 1991**). Ce matériau a été décrit dans un premier temps comme un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium (**Dussaut, 2005 ; Forano et al., 2006**). Par la suite, Manasse en 1915 propose une formule simple de ce composé : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (**Manasse, 1915**). Dans cette formule, les ions carbonates compensent la charge d'un édifice cationique, fait d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium. Une structure identique à celle de l'hydrotalcite mais composée d'hydroxycarbonate de magnésium et de fer appelée pyroaurite (car ayant l'aspect de l'or une fois chauffée), sera par la suite découverte à la même période (**Cavani et al., 1991 ; Forano et al., 2006**).

En 1942, la synthèse en laboratoire de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, par Feitknecht (**Vaysse, 2001**). Il nomma ces composés "*doppelschichtstrukturen*" signifiant, structures doubles couches ou encore hydroxydes doubles lamellaires. En effet, selon cet auteur, ce matériau est constitué d'un empilement simple de feuillets de brucite ($Mg(OH)_2$) et de feuillets de gibbsite ($Al(OH)_3$). La Figure 1 illustre une représentation de la structure des hydrotalcites selon Feitknecht.

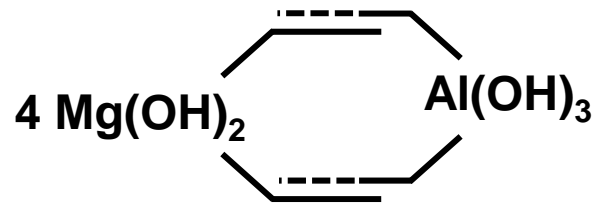


Figure 1 : Structure de l'hydrotalcite selon Feitknecht (**Cavani et al., 1991**).

Allmann et Taylor reconsidèrent cette structure dans les années 60 en s'appuyant sur l'analyse cristallographique d'un monocristal d'hydrotalcite. Pour ces auteurs, les cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) sont situés sur les mêmes feuillets. De plus, le domaine interfoliaire est occupé par des ions carbonates et des molécules d'eau. Jusqu'à ce jour, c'est cette description plusieurs fois confirmée par des caractérisations physicochimiques qui est communément acceptée.

En 1971, Miyata et al. publient les premiers travaux sur les applications des hydrotalcites. Ces auteurs les utilisent avec succès comme catalyseurs basiques. Ils sont suivis en 1975, par Bröcker et Kaempfer, puis Miyata (1977), qui appliquent ces matériaux à l'hydrogénation catalytique de molécules organiques. Ces premières applications démontrent le potentiel exceptionnel de ces matériaux qui sera par la suite exploité dans de nombreux autres domaines (élaboration de capteurs, biocapteurs, adsorbants, catalyseurs, supports de catalyseurs, ...) (**Sasaki et al., 2006 ; Choy et al., 2007 ; Chao et al., 2008 ; Mousty et al., 2009**).

I.1.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

I.1.2.1. Structure du feuillet élémentaire

Structurellement, les hydrotalcites présentent d'importantes similarités avec la brucite (hydroxyde de magnésium). Ce dernier est constitué par un enchainement d'octaèdres donc les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des hydroxydes. Chaque octaèdre partage ses arêtes avec six voisins, formant un feuillet bidimensionnel comme illustré à la Figure 2. Ces feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres pour former un édifice lamellaire. La stabilité de cet empilement est assurée par des liaisons hydrogènes entre deux feuillets consécutifs (**Carlino et al., 1997 ; Dussault, 2005 ; Forano et al., 2006 ; Finn et al., 2015 ; Chhetri et al., 2018**).

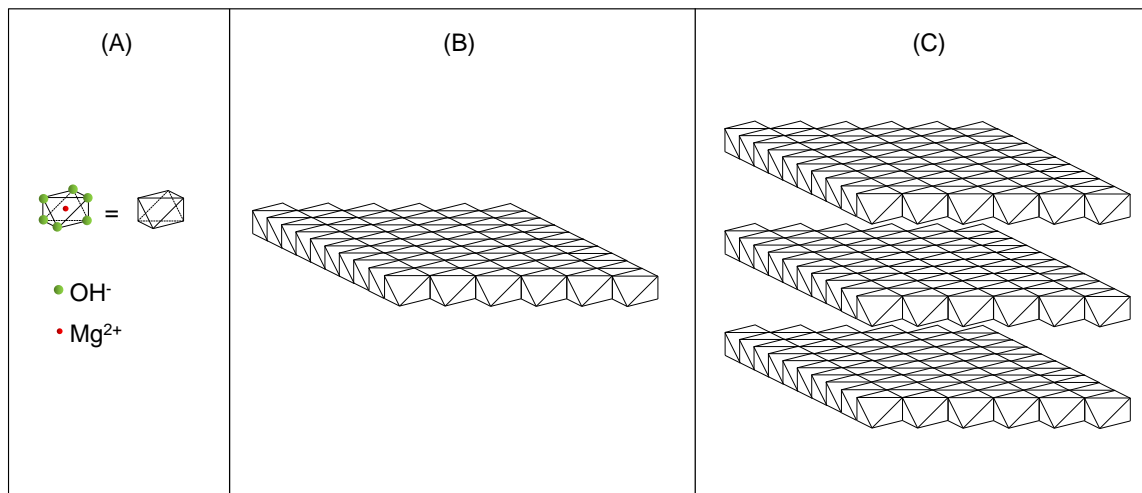


Figure 2 : Structures (A) d'un octaèdre, (B) d'un feuillet et (C) empilement en couches successives dans le cas de la brucite.

Pour des structures de type hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} ...), à l'origine de la charge globale positive du feuillet élémentaire. Cette charge positive est compensée par des anions qui se répartissent dans l'espace interfoliaire, afin d'assurer la neutralité électrique de l'édifice (Dussault, 2005 ; Wypych et al., 2005 ; He et al., 2006 ; Fernandez et al., 2006 ; Schutz et al., 2011 ; Kang et Wang., 2013 ; Tao et al., 2014). La Figure 3 présente de manière schématique un enchainement indiquant la formation d'un HDL à partir de la brucite.

De nombreuses informations structurales des HDL peuvent être obtenues grâce à la diffractométrie des rayons X (DRX). En effet, un diffractogramme sur poudre réalisé sur un échantillon de HDL permet :

- l'identification de la distance interfoliaire à partir de la raie 003, dont la d_{003} correspondante est la somme de l'épaisseur d'un feuillet en plus de celle de l'espace interfoliaire (Figure 3) ;
- la mesure de la distance intermétallique au sein d'un feuillet (a_o). Elle se fait à partir de la position de la raie 110, en général située autour de 60° (2θ) en utilisant la relation de l'équation 1 :

$$a_o = 2d_{110} \quad (1)$$

- l'identification de la séquence d'empilement des feuillets du HDL à travers les raies 01*l*. Ainsi, la présence des raies intenses 012, 015 et 018 permet de conclure que le HDL possède une symétrie rhomboédrique (Groupe d'espace R-3m), ou encore qu'il s'agit d'un polytype 3R₁. C'est d'ailleurs ce polytype qui est le plus courant chez la majeure partie des HDL, contrairement à l'empilement correspondant à une symétrie hexagonale.

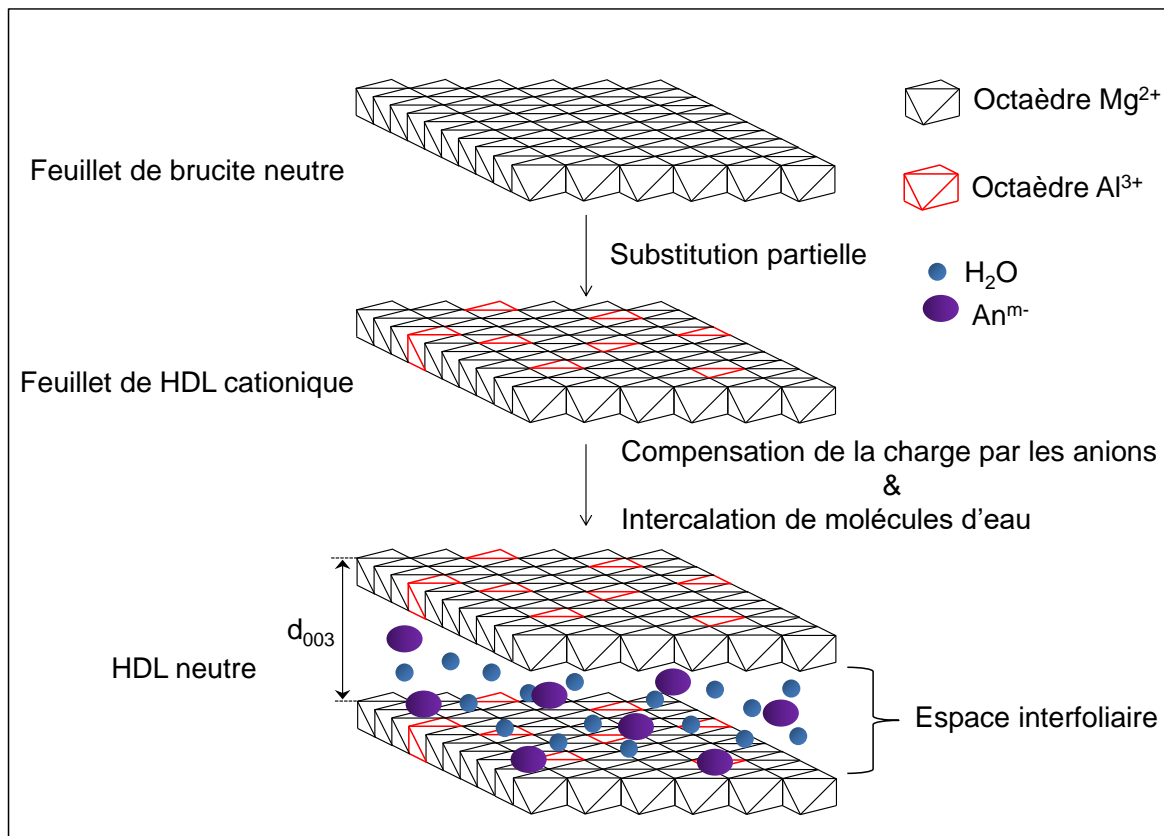


Figure 3 : Représentation de la formation d'un HDL par substitution partielle d'une fraction de cations divalents par des cations trivalents

De manière générale, les HDL possèdent une structure de formule générale :



Où **M(II)** est un métal divalent (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...), **M(III)** un métal trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...) et **Anⁿ⁻** un anion (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ...) qui compense la charge cationique x du feuillet élémentaire. Avec $0.2 \leq x \leq 0.4$ (Rives et al., 1999 ; He et al., 2006 ; Nhlapo et al., 2008 ; Manzi-Nshuti et al., 2009 ; Bi et al., 2011 ; Zhou et al., 2011 ; Wang et al., 2012a Wang et O'Hare, 2012 ; Kang et Wang, 2013 ; Hu et al., 2014 ; Dinari et al., 2015).

Cette formule générale montre clairement qu'il peut exister une infinité de HDL en variant la nature des cations, leurs abondances relatives et la nature des anions présents dans l'espace interfoliaire.

I.1.2.2. Critères de stabilité du feuillet élémentaire de HDL

Le feuillet élémentaire des HDL résulte de la substitution d'une proportion de cations divalents de la matrice de base (feuillet de type brucite) par des cations trivalents. À cause de la différence de taille entre ces deux cations (rayons ioniques de 0,65 Å et 0,50 Å pour Mg^{2+} et Al^{3+} respectivement), cette substitution s'accompagne de contraintes structurales susceptibles

d'altérer la stabilité de l'édifice. Ainsi, deux considérations sont importantes pour prédire si une paire donnée de cations peut former un HDL stable (Crepaldi et al., 1998 ; Bocclair et al., 1999). Il s'agit essentiellement de la différence entre les rayons ioniques des cations et le rapport M(II)/M(III) indiquant l'abondance de ces éléments structuraux dans le minéral final.

- *Les rayons ioniques des cations M(II) et M(III)* doivent être suffisamment proches pour éviter une trop importante perturbation de la régularité du feuillet. Dans le cas des hydrocalumites (de formule générale $[Ca_2M^{III}(OH)_6]^{x+}[X^{q-x}/q.n H_2O]$) par exemple, lorsque le cation M(III) a un rayon très faible par rapport à Ca^{2+} (cas de Ca^{2+} (99 pm) et Al^{3+} (56 pm) ou Fe^{3+} (64 pm)), on observe une importante distorsion du feuillet, suite à une coordination heptavalente du cation M(III) (Leroux et al., 2001 ; Forano et al., 2006 ; Wang et O'Hare, 2012). Le Tableau I présente les rayons ioniques de quelques métaux entrant dans la structure de quelques HDL

Tableau I : Rayons ioniques de quelques cations divalents et trivalents susceptibles d'être présents dans la structure des HDL (Dussault et al., 2005)

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Mn	Ca	Cd
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,89	0,97	0,98
M(III)	Al	Ni	Ga	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Tn
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

De manière surprenante, les cations trivalents obtenus à partir de terres rares tels que Eu^{3+} et Tb^{3+} , qui tendent à adopter un nombre de coordination supérieur à six, ont été incorporés avec succès dans les feuillets de HDL (Kroll et al., 1996 ; Wang et al., 1998b ; Zouboulis et al., 2002). Exceptionnellement, certains HDL peuvent contenir des cations monovalents et tétravalents (cas de Li^+ et Ti^{4+}) (Wang and O'Hare., 2012 ; Gu et al., 2015).

- *Le rapport M(II)/M(III)* est également un paramètre déterminant dans la stabilité du feuillet de HDL. En effet, puisque même dans le meilleur des cas, la substitution occasionne toujours une distorsion, un excès de M(III) peut déstabiliser l'édifice. De même, un pourcentage très faible ne permet pas la formation d'une phase stable. Ainsi, pour différents couples (M(II), M(III)), il existe un intervalle d'abondance relative pour lequel le matériau conserve sa stabilité (Sugimoto et al., 1999 ; Leroux et al., 2001). Le Tableau II présente quelques domaines de stabilité des HDL en fonction du rapport M(II)/M(III).

Tableau II : Quelques domaines de stabilité des HDL en fonction du rapport M^{II}/M^{III}

$M^{II}-M^{III}-An^{n-}$	$R = M^{II}/M^{III}$	$M^{II}-M^{III}-An^{n-}$	$R = M^{II}/M^{III}$
[Zn-Al-Cl]	$1,0 \leq R \leq 5,0$	[Zn-Cr-Cl]	$R \approx 2,0$
[Zn-Al-Cl]	$1,0 \leq R \leq 3,0$	[Zn-Cr-Cl]	$2,0 \leq R \leq 3,0$
[Ni-Cr-Cl]	$1,0 \leq R \leq 3,0$	[Mg-Fe-CO ₃]	$2,7 \leq R \leq 5,6$
[Ni-Cr-CO ₃]	$1,0 \leq R \leq 2,0$	[Ni-Al-ClO ₄]	$1,0 \leq R \leq 3,0$
[Cu-Cr-Cl]	$1,6 \leq R \leq 2,3$	[Co-Fe-Cl]	$1,8 \leq R \leq 4,0$
[Zn-Al-CO ₃]	$1,7 \leq R \leq 2,3$	[Co-Fe-CO ₃]	$1,0 \leq R \leq 3,0$
[Mg-Al-CO ₃]	$1,0 \leq R \leq 3,0$		

En plus de ces contraintes, il est important de tenir compte des réactions d'oxydoréduction pouvant avoir lieu entre les cations métalliques structuraux, qui conduisent à la déstructuration du HDL (Amine, 2017).

I.1.2.3. Espace interfoliaire

L'espace interfoliaire des HDL est occupé par des anions et des molécules d'eau qui participent activement à la stabilité de la structure.

I.1.2.3.1. Anions

Les anions qui compensent la charge du feuillet élémentaire sont puisés dans l'environnement direct lors de la formation du HDL. Ainsi, ce sont les anions carbonates issus du CO₂ atmosphérique qui sont le plus souvent présents dans l'espace interfoliaire des HDL formés sans contrôle particulier de l'atmosphère. À cela s'ajoute la forte affinité naturelle des carbonates pour l'environnement chimique de l'espace interfoliaire des HDL (Mousty et al., 1994 ; Newman et Jones, 1999 ; Meng et al., 2004 ; Liu et al., 2008 ; Illaik, 2008).

A priori, aucune limitation n'empêche la présence d'un anion quelconque au sein de l'espace interfoliaire. Il suffit qu'il soit stable dans les conditions opératoires et qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique qui s'oppose à son insertion entre les feuillets. La littérature rapporte d'ailleurs la présence d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace interfoliaire des HDL naturels ou synthétiques :

- les halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) (Beaudot et al., 2004 ; Mishra et al., 2018)
- les oxoanions (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, $HP0_4^{2-}$, SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^-) (Bujdoso et al., 2009; Liang et al., 2010 ; Lin et al., 2017; Mishra et al., 2018).

- les anions oxometallates et polyoxométallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$... (Gardner et al., 1998 ; Liu et al., 2008 ; Ma et al., 2008 ; Rodha et al., 2010 ; Yin et al., 2010 ; Bi et al., 2011 ; Rodha et al., 2013)
- les complexes anioniques de métaux de transition ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[NiCl_4]^-$, $[CoClO_4]^-$...
- les anions organiques CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$, ... (Mousty et al., 1994)

Il est difficile d'avoir une description structurale de la répartition des anions contenus dans l'espace interfoliaire. Ceci est dû au fait que dans la majeure partie des cas, ces anions ne se structurent pas en un sous réseau rigide, à cause des interactions faibles qui assurent leur localisation au sein de l'espace interfoliaire. Cependant dans le cas des carbonates et des chlorures, il a été démontré que les anions occupaient des sites bien définis (Solin et al., 1996 ; Khaldi et al., 1998).

Malgré ce faible degré d'organisation, certains anions sont capables d'affecter l'ordre d'agencement des feuillets. Les travaux de Brookin et al. (Thomas et al., 2006) montrent que la nature de l'anion influence la symétrie de l'espace interfoliaire et par conséquent, les polytypes possibles. Ainsi, les carbonates favorisent une symétrie interfoliaire prismatique tandis que les sulfates et les nitrates orientent la structuration vers une symétrie de type octaédrique (Figure 4).

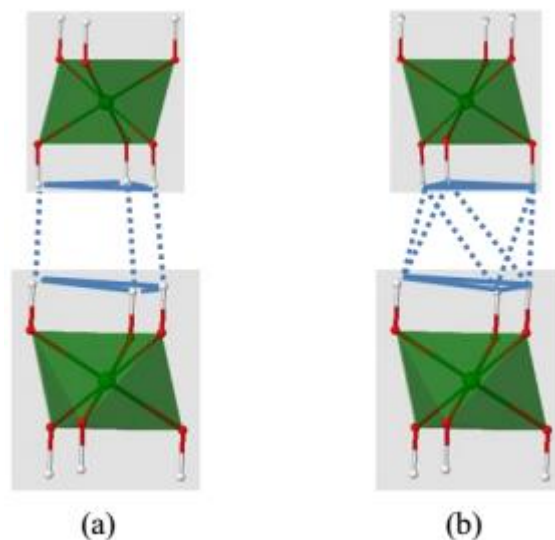


Figure 4 : Différentes séquences d'empilement des feuillets (symétries) en fonction de la nature des anions interfoliaires : (a) symétrie prismatique, (b) symétrie octaédrique

I.1.2.3.2. Molécules d'eau

L'espace interfoliaire des HDL présente de nombreuses fonctionnalités (-OH) capables de former des liaisons par pont hydrogène. Cet espace est donc fortement hydrophile, ce qui favorise l'insertion de molécules d'eau. Ces dernières occupent l'espace laissé libre par les anions de compensation et forment un réseau à travers l'établissement de ponts hydrogènes intermoléculaires avec les fonctionnalités des surfaces de l'espace interfoliaire.

De nombreux travaux se sont intéressés à la détermination de la quantité de molécules d'eau présente dans l'espace interfoliaire. Le procédé le plus couramment utilisé exploite les données obtenues lors des analyses thermogravimétriques. La quantité d'eau est estimée à partir de la perte de masse associée au départ de molécules d'eau de l'espace interfoliaire, généralement en dessous de 180 °C (**Forano et al., 2006 ; Ma et al., 2008**). Une autre méthode moins directe, consiste à obtenir le nombre de sites occupés par les molécules d'eau en éliminant la contribution des sites anioniques aux sites totaux disponibles (**Carravagio et al., 2001 ; Wang et O'Hare, 2012**). Dans l'ensemble, ces résultats révèlent que le nombre de molécules d'eau présent dans l'espace interfoliaire varie d'un HDL à un autre et est fonction de nombreux facteurs. Ainsi, pour un même HDL, le nombre de molécules d'eau présent dans l'espace interfoliaire varie avec la charge du feuillet (nombre d'anions intercalés) et la nature de l'anion. D'autre part, les anions hydrophiles favorisent l'intercalation de molécules d'eau au détriment d'anions hydrophobes.

L'obtention des HDL par voie synthétique est aujourd'hui bien maîtrisée. De nombreuses stratégies sont utilisées à cet effet dont les plus fréquentes sont la synthèse hydrothermale, la coprécipitation et l'électrodéposition.

I.1.3. Méthodes de synthèses des HDL

À l'état naturel, les HDL sont très souvent présents à l'état de trace. Grâce au développement des méthodes de synthèse, cette famille de matériaux ne cesse de s'enrichir de nouvelles phases. Le tableau III présente les grands groupes de HDL naturels et synthétiques répertoriés dans la littérature.

Tableau III : Phases HDL à l'état naturel ou obtenues par synthèse (Vialat, 2014 ; Amine, 2017)

Cation Divalents	Trivalents								
	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Ni ³⁺	Sc ³⁺	Ga ³⁺	Ti ³⁺
Mg ²⁺	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite				
Ni ²⁺	Takovite	Reevesite		Combiainite		Jamborite			
Zn ²⁺	Zinccagnaite								
Cu ²⁺	Woodwardite								
Co ²⁺									
Mn ²⁺	Charmarite								
Fe ²⁺	Caresite	Fougerite							
Ca ²⁺	Hydrocalumite								
Li ⁺									

HDL synthétiques

HDL naturels

I.1.3.1. Coprécipitation

La méthode par coprécipitation consiste à mélanger progressivement sous agitation constante en milieu basique et à pH contrôlé, les solutions des deux sels précurseurs du HDL (Mousty et al., 1994 ; Vaysse, 2001 ; Beaudot et al., 2004 ; Yuan et al., 2004 ; He et al., 2006 ; Goh et al., 2008 ; Wang et O'Hare, 2012). La Figure 5 présente un dispositif expérimental classique de synthèse de HDL par coprécipitation.

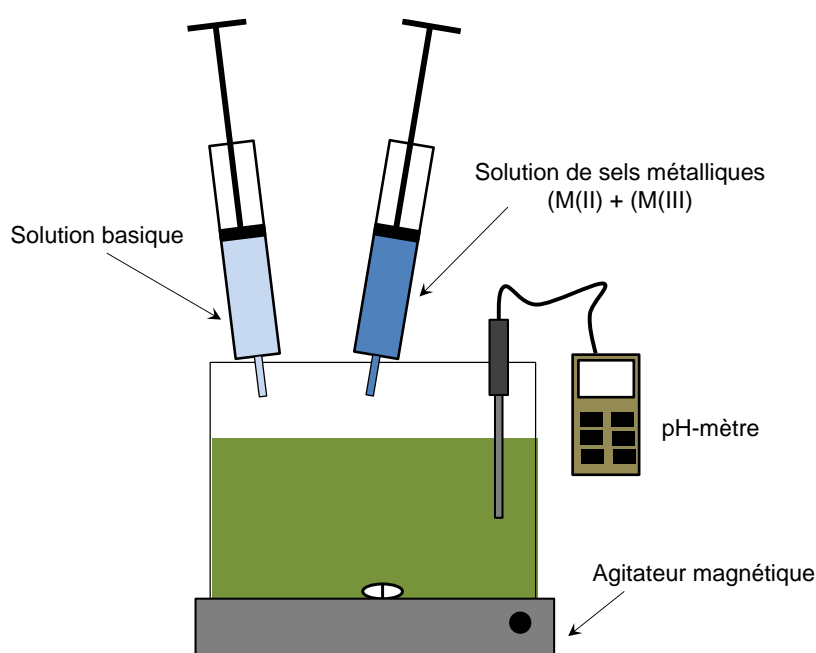


Figure 5 : Dispositif expérimental d'une synthèse de HDL par coprécipitation

Les sels métalliques utilisés contiennent les anions structuraux destinés à compenser la charge des feuilletts. Le plus souvent, des sels de chlorures ou nitrates sont utilisés car ces anions peuvent facilement s'échanger à l'inverse des anions divalents tels que les carbonates (CO_3^{2-}). Les ions carbonates peuvent être ajoutés dans la solution ou apportés involontairement, car résultant du CO_2 atmosphérique. En pratique, pour éviter la présence des carbonates dans l'espace interfoliaire, la coprécipitation est effectuée sous atmosphère inerte (azote ou argon). Le pH est également minutieusement contrôlé afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques. Il doit rester supérieur ou égal au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble, tout au long de l'opération (**Aisawa et al., 2006 ; Benito et al., 2007 ; Prevot et al., 1998 ; Livi et al., 2012**). Selon la vitesse avec laquelle les solutions de sels métalliques sont mélangées, on distingue la coprécipitation à faible super-saturation et la coprécipitation à super-saturation élevée.

- Coprécipitation à super-saturation élevée

Les sels métalliques sont ajoutés très rapidement en milieu basique et à pH peu variable. Les synthèses réalisées dans ces conditions produisent généralement des matériaux peu cristallisés (**Carlino., 1997**).

- Coprécipitation à faible super-saturation

Cette méthode est la plus couramment utilisée. Les solutions basiques (KOH , NaOH , NaHCO_3) sont lentement ajoutées aux sels métalliques, le pH étant maintenu constant (**He et al., 2006 ; Wang et al., 2012a**). Ces conditions de synthèse favorisent la formation de matériaux les mieux cristallisés. Cette dernière technique semble être la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités de HDL avec très peu de contraintes expérimentales (**Mousty et al., 1994 ; Chen et al., 2002 ; He et al., 2006 ; Goh et al., 2008 ; Bujdoso et al., 2009 ; Hidouri et al., 2011 ; Fleutot et al., 2012**). C'est d'ailleurs elle qui a été retenue comme méthode de synthèse dans le cadre de ce travail.

I.1.3.2. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des HDL est un procédé relativement complexe et nécessitant un équipement spécialisé. Elle est utilisée lorsque l'anion que l'on désire insérer entre les feuilletts a peu d'affinité pour l'espace interfoliaire. Elle est en général utilisée lorsque la coprécipitation n'est pas applicable (**Allmann et al., 1969 ; Antony et al., 2004 ; Benito et al., 2007 ; Zhou et al., 2011**). Lors de la synthèse hydrothermale, les oxydes ou des hydroxydes insolubles (par

exemple hydroxydes de calcium et d'aluminium), utilisés comme source de cation, sont mis en contact avec un sel apportant l'anion à intercaler. Le mélange est par la suite introduit dans un réacteur fermé et la température portée entre 100 °C et 150 °C, sous pression autogène (Bontchev et al., 2003 ; Beaudot et al., 2004 ; He et al., 2006 ; Wang et O'Hare., 2012). Le traitement hydrothermal peut également être utilisé en post synthèse (après coprécipitation) pour améliorer la cristallinité du matériau (Forano et al., 2006).

I.1.3.3. Synthèse par électrodéposition

Il est possible de produire de manière contrôlée des espèces chimiques par électrolyse. Cette approche a été mise à contribution pour la synthèse des HDL par électrodéposition. Le principe de synthèse est schématisé à la Figure 6 (Chanaing et al., 1996).

Les précurseurs (cations métalliques M(II) et M(III) et anions An^{n-}) sont initialement présents en solution. Ils jouent en même temps le rôle d'électrolyte support pour l'électrolyse. Les ions hydroxydes sont produits par voie électrochimique à l'électrode (cathode). Cette production induit une augmentation locale du pH autour de l'électrode, conduisant à la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire sur la surface de l'électrode.

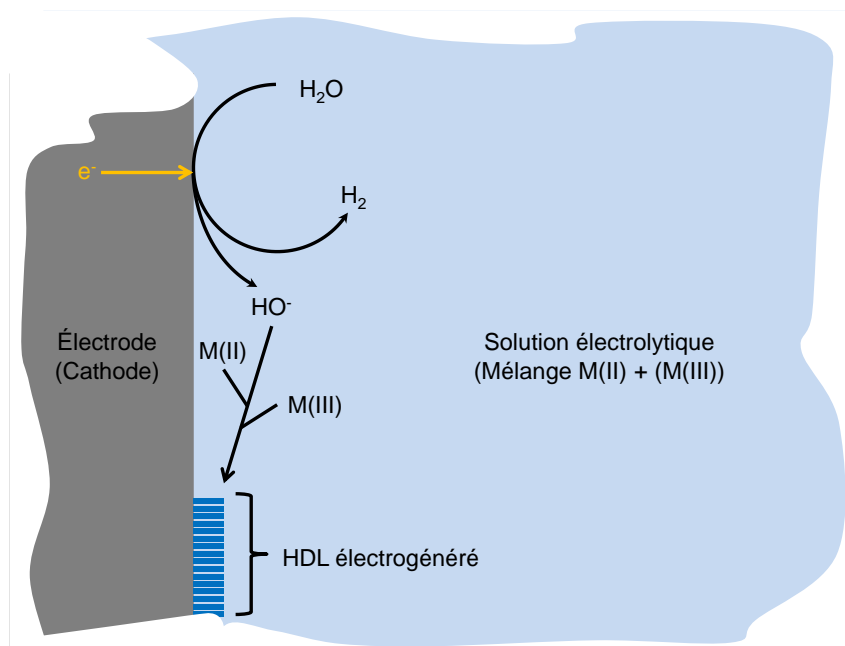


Figure 6 : Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires en film mince induite par la réduction électrochimique de l'eau. Adapté de Peulon et al. (2003) ; Baig et Sajid. (2017).

L'électrodéposition des HDL permet d'obtenir des matériaux d'excellente pureté, très cristallisés et surtout, il est possible d'obtenir des particules orientées (Wu et al., 2015).

Malgré les nombreuses combinaisons entre divers cations métalliques et les rapports M(II)/M(III) quasi infinis qu'il est possible de réaliser lors des synthèses, les HDL obtenus présentent des domaines d'application relativement limités. Des stratégies de modification ont par conséquent été développées afin d'étendre les domaines d'application des HDL ou encore d'améliorer leurs performances (Wang et O'Hare, 2012).

I.1.4. Modification des hydroxydes doubles lamellaires

Il existe de nombreuses méthodes de modification des HDL. Nous ne présentons ici que les plus importantes.

1.1.4.1. Modification par calcination

Lorsque les HDL sont chauffés à des températures comprises entre 400 °C et 800 °C, il se produit une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles), une déshydroxylation (perte des hydroxydes) et dans certains cas, une perte des anions de compensation. Les matériaux qui résultent de ce processus thermique sont des oxydes mixtes (Aisawa et al., 2004 ; He et al., 2006 ; Lyi et al., 2011). Ces derniers ont l'avantage d'être très stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes et de présenter une répartition homogène des cations métalliques (Carlino., 1997 ; Islam et al., 2013). Pour cette raison, les HDL sont utilisés comme matériaux intermédiaires pour la synthèse d'oxydes mixtes contrôlés. De plus, la flexibilité de composition des HDL précurseurs permet l'obtention d'oxydes de composition variable avec des propriétés modulables, utilisables en catalyse acide (Vaccari et al., 1998 ; Di et al., 2000), basique (Beres et al., 1999) ou redox dans le cas où certains des métaux constitutifs sont facilement réductibles, comme le nickel ou le cuivre (Garja et al., 2004 ; Costa et al., 2008).

1.1.4.2. Modification par intercalation

L'intercalation est sans doute la technique de modification des HDL la plus courante. Ce procédé consiste à échanger l'anion compensateur par un autre sans modifier la structure du feuillet élémentaire. Deux stratégies sont habituellement préconisées : le mode batch et la reconstruction.

- Echange anionique

Le procédé consiste à disperser le HDL dans une solution contenant l'anion qu'on souhaite intercaler (Beaudot et al., 2004 ; Anbarasan et Im, 2005 ; Moyo et al., 2008 ; Bi et al., 2011). Le gradient de concentration entre la solution (riche en anion à intercaler) et l'espace

interfoliaire (pauvre en anion à intercaler) induit l'échange entre les anions comme présenté à la Figure 7. Cette méthode est régulièrement utilisée pour préparer les HDL avec des anions difficiles à intercaler directement. Ce cas de figure est courant lorsque :

- les anions à intercaler possèdent une longue chaîne carbonée ;
- les anions impliqués sont instables dans le milieu de synthèse du HDL ;
- les réactions directes entre les ions métalliques et l'anion à intercaler sont plus favorables que la formation du HDL (**Bonnet et al., 1996 ; Rives et al., 1999 ; Rives et al., 2014 ; Chhetri et al., 2018 ; Mishra et al., 2018**).

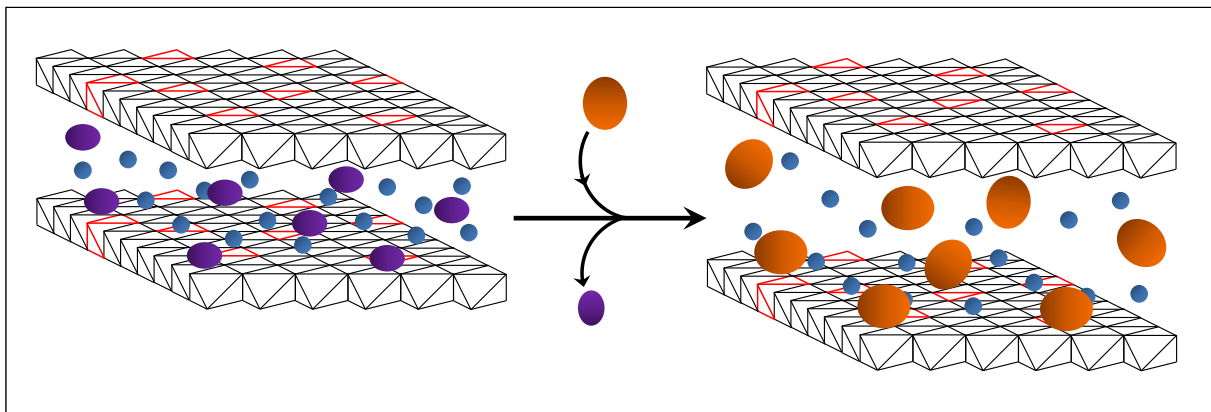


Figure 7 : *Modification d'un HDL par échange anionique*

Selon l'affinité naturelle du HDL pour un anion, le processus d'échange anionique se déroule plus ou moins rapidement. Ainsi, les travaux pionniers de Miyata donnent un ordre de classement de l'affinité des HDL pour quelques anions monovalents ($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$) et pour quelques anions divalents ($\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$) (**Meng et al., 2004 ; Djebbi et al., 2016**). De nombreux autres auteurs ont par la suite élaborés d'autres classements plus précis en fonction du type de HDL (**Carlino, 1997 ; Cavani et al., 1999 ; Forano et al., 2006**).

- Échange anionique par calcination reconstruction :

Lorsqu'un HDL est chauffé à une température suffisante pour provoquer la déhydroxylation, il se forme des oxydes métalliques. La réhydratation de ce nouveau matériau dans une solution aqueuse contenant un anion conduit à la régénération de la structure du HDL avec le nouvel anion dans l'espace interfoliaire (**Prevot et al., 1998**). La Figure 8 présente un exemple d'échange anionique par calcination reconstruction.

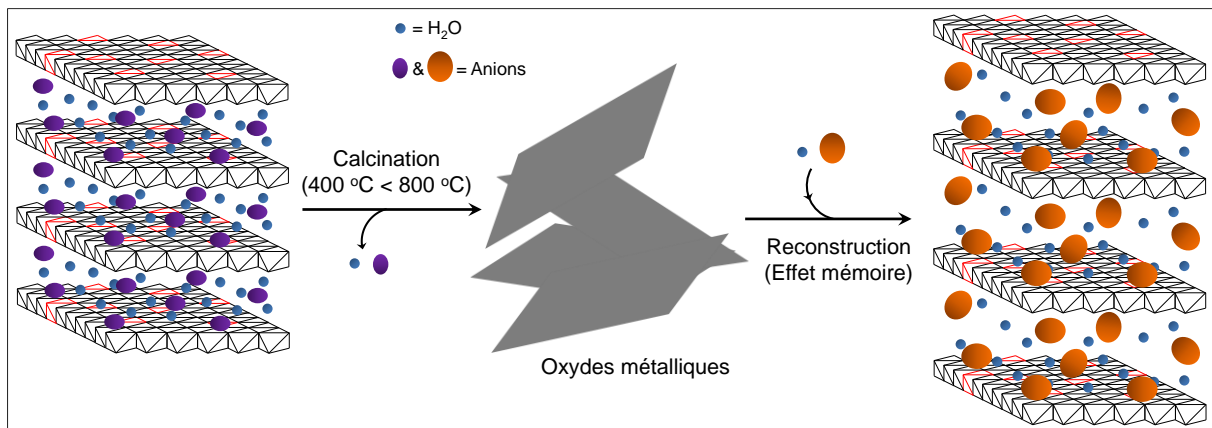


Figure 8 : Principe de calcination – reconstruction (effet mémoire) adapté de *He et al. (2006)*

Dans ce procédé, la température de décomposition est un facteur très important pour obtenir une phase d'oxyde mixte stable et ordonnée. Cette température est intimement liée à la composition du HDL (*Geraud et al., 2006 ; He et al., 2006 ; Choy et al., 2007 ; Nhlapo et al., 2008 ; Tao et al., 2014 ; Baig et Sajid, 2017*). La reconstruction est due à un effet mémoire que conserve l'oxyde métallique issu de la calcination du HDL parent (*Bontchev et al., 2003*). Pour des considérations pratiques et pour obtenir un matériau de bonne pureté, il est conseillé que le HDL à calciner possède un anion interfoliaire susceptible de se décomposer totalement lors de la calcination. C'est le cas des carbonates, nitrates, sulfates, ...

I.1.4.3. Modification lors de la synthèse : coprécipitation

Lors de la synthèse d'un HDL, l'anion interfoliaire est le plus souvent associé aux cations métalliques précurseurs (contre ions). Très souvent, lorsque les sels métalliques de l'anion ciblé n'existent pas dans le commerce ou ne sont pas stables, il est possible de procéder à l'échange anionique directement lors de la synthèse. Il suffit de réaliser la coprécipitation dans une solution contenant l'anion ciblé en concentration élevée. Si ce dernier présente une meilleure affinité pour l'espace interfoliaire comparé aux contre anions des sels métalliques précurseurs, on assiste à la formation de la phase recherchée (*Nakagaki et al., 2005 ; Wang et al., 2017*).

En pratique, on prépare une solution de sel métallique et une solution contenant l'anion à intercaler. Les deux solutions sont mélangées graduellement sous agitation dans un ballon à température constante sous atmosphère d'azote, le pH du mélange étant maintenu constant (*Sasaki et al., 2006 ; Kang et Wang., 2013*).

I.1.5. Applications des HDL

Les HDL sont des matériaux très prisés pour de nombreuses applications dans des domaines variés comme l'indique le schéma illustratif présenté à la Figure 9.

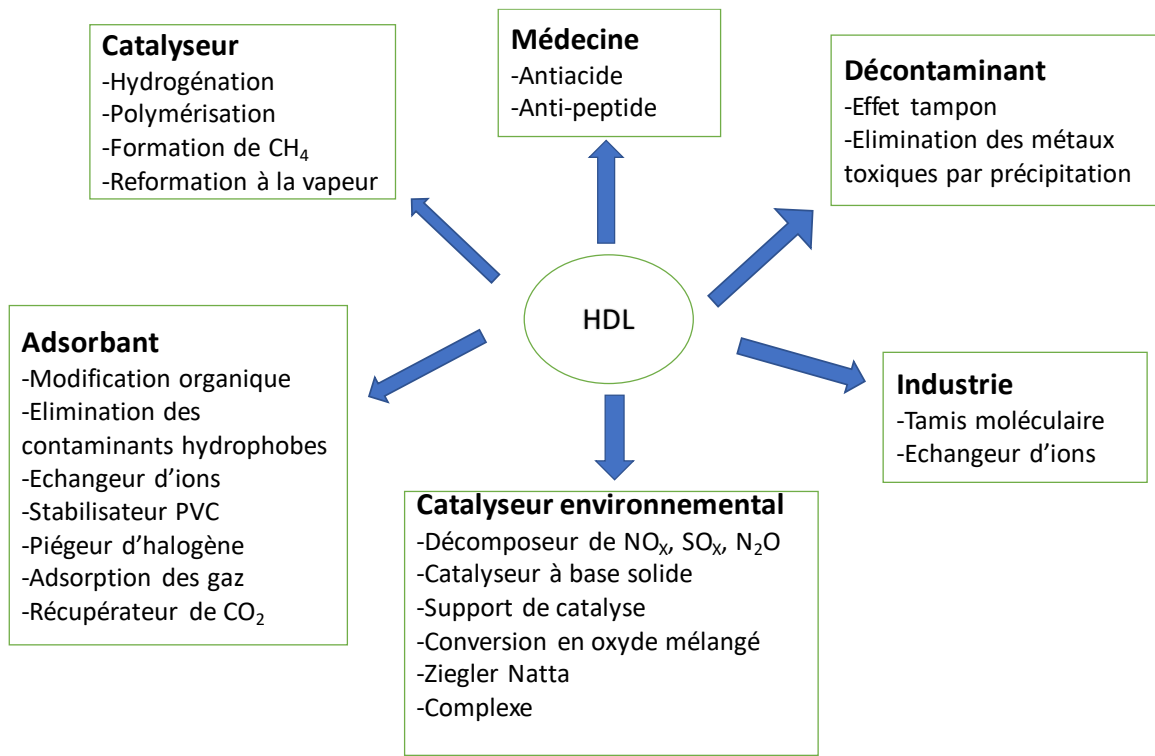


Figure 9 : Principaux domaines d'application des HDL. Adapté de *Forano et al. (2006)*

Nous ne présentons ici que les applications (catalyse, adsorption) en relation avec celle qui nous intéressent dans le cadre de ce travail : l'utilisation des HDL comme modifiant d'électrode pour des applications en électrochimie, notamment l'élaboration des capteurs ampérométriques.

I.1.5.1. Application des HDL en catalyse

En l'état, les HDL présentent peu d'intérêt comme catalyseurs à cause de leur stabilité chimique et thermiques relativement faibles. Cependant, le traitement thermique des HDL conduit à des oxydes mixtes homogènes possédant une importante surface spécifique, ce qui constitue un atout stratégique en catalyse où les réactions d'interface sont prédominantes (**Spinicci et al., 1991 ; Nakagaki et al., 2005**). De plus, la calcination génère des sites présentant des propriétés acido-basiques (au sens de Lewis) non négligeables. D'autre part, le choix des métaux de structure permet de contrôler les propriétés redox du matériau résultant. Tirant avantage de ces propriétés, de nombreux travaux ont permis de mettre en évidence les propriétés catalytiques des oxydes métalliques dérivés des HDL dans différents domaines :

- *Synthèse des composés organiques*. Les HDL ont été utilisés avec succès comme catalyseurs pour des réactions de synthèse de nombreux composés organiques tels que les alcools, la condensation des aldéhydes et cétones, la polymérisation des alcènes, l'hydrolyse des nitriles, ... (**Mishra et al., 2018**)

- *Dans le domaine de l'environnement*, les HDL sont utilisés comme catalyseurs destinés à l'inactivation des oxydes d'azotes (NO_x) reconnus pour leur forte contribution dans le réchauffement climatique en tant que gaz à effet de serre (**Montanari et al., 1997 ; Wang et O'Hare, 2012**).

- *Dans le domaine de l'énergie*, les HDL ont montré des aptitudes intéressantes pour la production de dihydrogène pauvre en monoxyde de carbone par reformage catalytique du méthanol (**Velu et al., 2000**)

I.1.5.2. Application des HDL pour l'adsorption

La présence des anions échangeables dans l'espace interfoliaire des HDL explique leurs capacités exceptionnelles à adsorber un bon nombre de composés anioniques (**Zhou et al., 2011**). En effet, si l'anion présent dans le milieu est capable de diffuser au sein de l'espace interfoliaire et d'y interagir assez fortement pour rester stable, alors il s'intercale en remplaçant l'anion hôte. Cette propriété a été utilisée pour l'élimination de polluants anioniques (pesticides, colorants, oxométaux, ...) et pour la séquestration de composés suivit d'un relargage contrôlé dans un milieu (**Yoshitake, 2005 ; Chang et al., 2006 ; Chao et al., 2008 ; Jiang et al., 2014 ; Mishra et al., 2018**).

Par ailleurs, la facilité de modification des HDL permet de produire des matériaux hybrides capables d'adsorber quantitativement les espèces chimiques neutres cationiques et même les métaux lourds (**Choi et al., 2007 ; Pavlovic et al., 2009 ; Liang et al., 2010 ; Wang et O'Hare, 2012 ; Xu et al., 2013 ; Jun et al., 2014 ; Jin et al., 2018 ; Tang et al., 2018**).

L'un des inconvénients majeurs de l'adsorption comme technique de dépollution réside dans le coût élevé des adsorbants. Avec les HDL, cette difficulté est minimisée car il est possible de produire de nombreux HDL à partir de produits chimiques relativement peu onéreux et largement disponibles (HDL de type Mg-Al par exemple). De plus, les méthodes de synthèse sont faciles et ne nécessitent pas forcément un équipement onéreux et d'importantes dépenses énergétiques.

I.1.5.3. Application des HDL comme matériaux d'électrodes pour capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs permettant d'exploiter les réactions électrochimiques se produisant sur une électrode pour identifier et quantifier une espèce chimique présente dans un milieu. Dans un tel dispositif, l'aptitude de l'électrode à donner une réponse mesurable, stable et reproductible est d'une importance capitale. Les électrodes conventionnelles (à base de carbone ou de métaux) sont limitées par leur faible sensibilité et leur mauvaise compatibilité avec certains composés organiques et autres biomolécules telles que les enzymes et les protéines. Il est courant de les modifier par des matériaux qui permettent de s'affranchir de ces limitations (**Wang et O'Hare, 2012 ; Kura et al., 2014**).

Les HDL ont été abondamment utilisés à cet effet, surtout pour l'élaboration des biocapteurs. Cette application s'explique par certaines caractéristiques structurales propres à ces matériaux :

- ils sont biocompatibles et leur domaine de pH de stabilité est en général compatible avec celui de ces substances biologiques (**Nalawade et al., 2009**).

- ils présentent des fonctionnalités (hydroxyles) capables d'interagir avec la majeure partie de substances organiques et biologiques par l'intermédiaire de ponts hydrogènes, sans toutefois les dénaturer (**Chen et al., 2013**).

- les HDL peuvent être facilement modifiés par échange anionique afin d'obtenir des dérivés plus compatibles ou sélectifs pour une classe de composés (**Costa et al., 2008**)

- Selon le pH du milieu, les macromolécules biologiques telles que les enzymes ou les protéines peuvent porter une charge globale négative. Elles peuvent par conséquent être intercalées entre les feuillettes des HDL par échange anionique. Cette stratégie est très utilisée pour l'élaboration de biocapteurs (**Mousty et al., 2012**)

- les cations structuraux convenablement choisis peuvent être électroactifs (Ni, Co) et donc utilisés pour la détection de composés par électrocatalyse (**Cavani et al., 1991 ; Goh et al., 2008 ; Yin et al., 2019**).

Fort de ces multiples avantages, la littérature rapporte l'utilisation avec succès des HDL pour l'élaboration de capteurs électrochimiques appliqués à la détection de composés organiques (colorants, pesticides, composés pharmaceutiques, ...) (**Yin et al., 2011**). Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à l'utilisation des HDL pour l'élaboration de capteurs ampérométriques destinés à la détection des pesticides, une classe de substances dont la

présence en abondance dans l'environnement devient de plus en plus préoccupante au regard de leur dangerosité.

I.2. Pesticides

Un pesticide est une substance chimique naturelle ou de synthèse capable d'empêcher ou de limiter le développement des êtres vivants nuisibles aux ressources végétales ou animales nécessaires à l'Homme (**Mhammedi et al., 2009 ; Fisher et al., 2011**). L'agriculture est certainement le secteur qui utilise le plus abondamment ces substances, notamment pour le contrôle des différents perturbateurs (herbes, insectes, champignons, rongeurs et oiseaux, ...) susceptibles de diminuer la production agricole.

À ce jour, on dénombre des milliers de pesticides destinés à des usages de plus en plus spécialisés. Pour les utilisateurs, il est important de mettre sur pied une classification efficace afin de faciliter le choix de la substance destinée à l'application ciblée. Les pesticides sont ainsi classés en familles, selon leurs cibles, ou leurs structures chimiques (**Sancho et al., 1998 ; Hussain, 2002 ; Quiniou et al., 2002 ; Dedzo et al., 2011**).

I.2.1. Principales classes de pesticides

Il existe de nombreuses manières de classer les pesticides :

- *selon la structure chimique*. Ici, les substances sont classifiées en rapport avec une fonction chimique commune qu'elles partagent (organophosphorés, phénylurée, carbamates, ...)
- *selon la nature chimique*. Pesticides organique et inorganique ;
- *selon le mode de production*. Pesticides obtenus par synthèse en laboratoires et pesticides naturels (nicotine, et autres extraits de plantes) ;
- *selon la cible*. Ici, les pesticides sont classés en fonction du perturbateur qu'ils combattent. C'est cette classification qui est la plus couramment utilisée et qui se révèle très pratique, même pour les utilisateurs peu expérimentés en chimie. Il en existe 3 grands groupes : les fongicides, les herbicides, et les insecticides.

I.2.1.1. Fongicides

Les fongicides sont des produits destinés à l'élimination des moisissures et des parasites fongiques. Il en existe deux types : les fongicides préventifs qui empêchent le développement

des spores et les fongicides curatifs qui stoppent le développement du champignon déjà installé dans son hôte. Les principales familles de fongicides les plus utilisées sont les sulfimates, les quinones et les carbamates (**Barriuso, 2004**).

I.2.1.2. Herbicides

Les herbicides sont des substances actives destinées à limiter la croissance ou à détruire les végétaux indésirables ou entrant en concurrence avec les plantes cultivées. Ils représentent à ce jour la classe de pesticide la plus utilisée. Ils peuvent être classés selon leur mode d'action en quatre catégories (**Olsson et al., 2004 ; Chirarro et al., 2005 ;**).

-*les herbicides foliaires* qui agissent directement au niveau des feuilles des plantes après épandage (paraquat, diquat, ...) ;

- *les herbicides racinaires* qui agissent sur les plantes après absorption par les racines (sulfonilurées) ;

- *les herbicides de contact*. Ils ne sont efficaces qu'une fois en contact direct avec une partie de la plante cible. Les herbicides foliaires font partie de cette catégorie ;

- *les herbicides sélectifs* n'agissent que sur certaines plantes et tolèrent les espèces cultivées.

Dans le cadre de ce travail un intérêt particulier sera porté sur un herbicide racinaire) le fénuuron (1,1-diméthyl-3-phénylurée) de la famille des phénylurées (**Chirarro et al., 2004**).

I.2.1.3. Insecticides

Les insecticides sont des substances capables de détruire des insectes, leurs larves et leurs œufs ou encore d'empêcher leur maturation sexuelle. De nombreuses substances naturelles et extraits de plantes sont dotées de propriétés insecticides (**Aktar et al., 2009**). Cependant, la majeure partie des insecticides sont des composés de synthèse. Ils sont subdivisés en plusieurs familles selon leur structure chimique ou groupes fonctionnels caractéristiques. Il s'agit principalement des benzoylurées, les organochlorés, les pyréthrinoides de synthèse, les carbamates et les organophosphorés (**Barriuso, 2004 ; Gong et al., 2009 ; Papp et al., 2009 ; Uygun et al., 2013 ; Bajwa et Sandhu., 2014**).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au méthylparathion (MP), un insecticide de la famille des organophosphorés qui présente une importante toxicité pour l'environnement.

I.2.2. Toxicité des pesticides

I.2.2.1. Diffusion des pesticides dans l'environnement

Lors de l'épandage des pesticides, une importante fraction de la matière active est perdue suite au transport des fines gouttelettes par le vent. À ce sujet il est estimé que moins de 10% du produit appliqué parvient effectivement sur la cible (Aktar et al., 2009). Par la suite, la dispersion des pesticides dans les différents compartiments de l'écosystème (eau-sol-air) est très rapide. Dans ces milieux, plusieurs processus biogéochimiques qui déterminent le devenir de ces composés dans l'environnement sont mis en jeu (Figure 10). Ces mécanismes peuvent être d'une part abiotique (volatilisation, adsorption sur les sols, lessivage) et d'autre part biotique (dégradation chimique et microbienne) (Graines, 1969 ; Delorenzo et al., 2001).

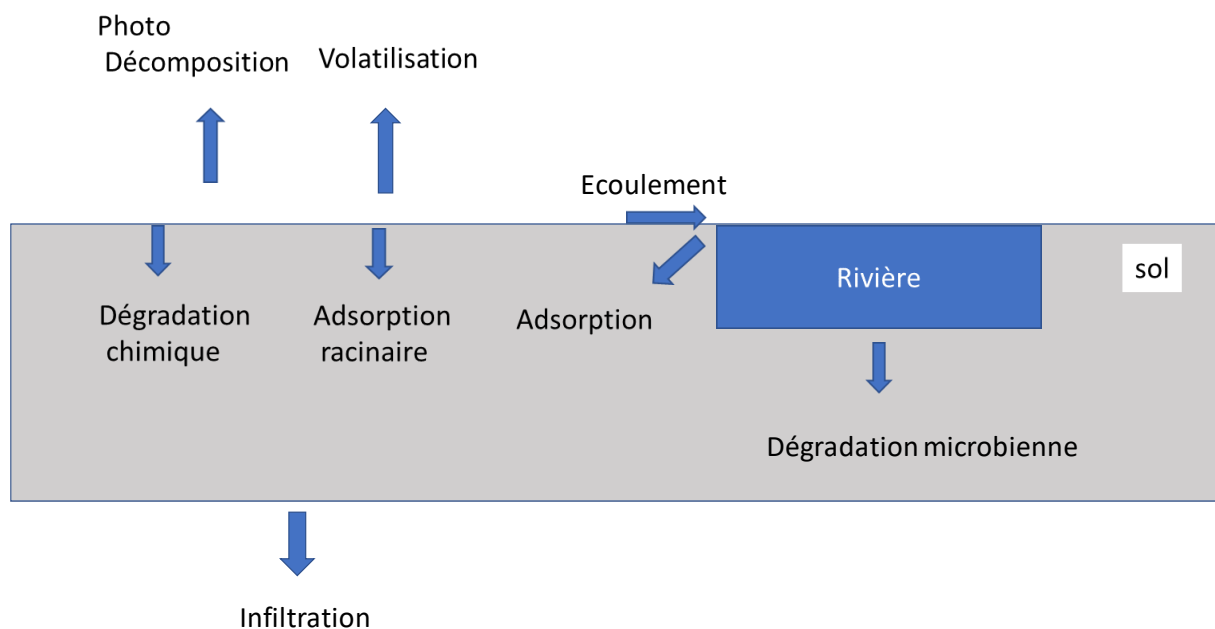


Figure 10 : Devenir des herbicides dans l'environnement, adapté de Mamy et al. (2011)

I.2.2.2. Toxicité environnementale des pesticides

Rarement, les pesticides détruisent exclusivement la cible visée. Par conséquent, ils sont impliqués de manière directe ou indirecte dans la destruction des écosystèmes (Mostafalou et Abdollah, 2016 ; Amirahmadi et al., 2013). En effet, de manière globale, la présence des pesticides dans le sol réduit la disponibilité des nutriments dans la chaîne alimentaire. Par conséquent, l'usage des pesticides a un effet important sur la prolifération de nombreux êtres vivants supérieurs (invertébrés du sol, papillons et autres insectes). De plus, chez certaines plantes, la présence des pesticides dans le sol empêche la fixation de l'azote, élément nécessaire à leur croissance.

Chez l'Homme en particulier, une exposition importante aux pesticides peut provoquer deux types d'intoxication :

- une intoxication aigüe qui survient immédiatement ou peu après une exposition ponctuelle ou de courte durée à un pesticide ;
- une intoxication chronique après un contact prolongé avec de faibles doses de pesticide (c'est le cas des agriculteurs, consommateurs de productions agricoles contaminées, ...).

I.2.2.3. Biodégradation des pesticides

Comme toutes les molécules organiques, les pesticides peuvent être décomposés en substances moins complexes une fois introduits dans l'environnement. En effet, ils peuvent servir de nutriment pour certains organismes vivants. La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique. Il existe deux types de dégradation :

- *La dégradation biotique.* Elle résulte de l'action des microorganismes contenus dans le sol et concerne l'essentiel des pesticides. La dégradation d'une molécule peut selon le cas, résulter de la combinaison de l'action de plusieurs microorganismes (**Rengaraj et al., 2006 ; Liao et al., 2016**).
- *La dégradation abiotique.* Elle s'effectue sous l'action du rayonnement solaire (photodégradation) ou dans le sol, favorisée par la présence de certaines substances organiques ou de minéraux argileux (**Mani et al., 2011 ; Liao et al., 2016**).

I.3. Détection des pesticides : Cas du fénuron et du methylparathion

Il existe de nombreuses méthodes de détection des pesticides. Dans le cadre de ce travail, nous nous appesantirons exclusivement sur celles en relation avec les pesticides choisis, le fénuron et le methylparathion. Nous présentons dans un premier temps quelques généralités (structures, caractéristiques physicochimiques, domaines d'application et toxicité) sur ces composés.

I.3.1. Généralités sur le fénuron et le methylparathion

I.3.1.1. Fénuron

Le fénuron (1,1-diméthyl-3-phénylurée) (Structure chimique présentée à la Figure 11) est un herbicide appartenant à la famille des phénylurées. C'est un composé polaire très soluble dans les solvants organiques (éthanol 108,8 g/L et chloroforme 125 g/L), mais présentant une

solubilité modérée dans l'eau (3,85 g/L à 25 °C). En solution aqueuse, le fénuron est stable en milieu neutre et s'hydrolyse lentement en milieux basique et acide.

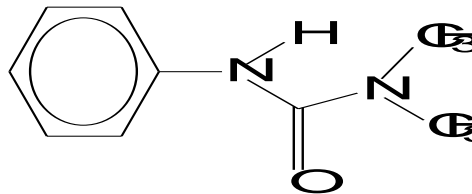


Figure 11 : Formule développée du fénuron (Chicharro et al., 2005)

Le fénuron est largement utilisé dans le secteur agricole pour le traitement des cultures ainsi que pour le désherbage des bordures des voiries (Torstension et al., 2003 ; Cluzeau et al., 2003).

Le fénuron est toxique pour les organismes aquatiques, les Hommes et les animaux.

Chez certains animaux domestiques une intoxication au fénuron entraîne la congestion des poumons et les altérations structurelles du foie, des reins, de la rate et du myocarde. Ces effets peuvent mener à la mort dans certains cas (Tixier et al., 2000).

Chez l'Homme le fénuron provoque une irritation grave des yeux et des voies respiratoires. Il est susceptible de nuire à la fertilité ou au développement du fœtus. Les principaux effets chroniques semblent consister en une baisse de l'appétit et à l'anémie (Tixier et al., 2000).

I.1.3.2. Méthylparathion

Les organophosphorés sont des pesticides qui détruisent les insectes par inhibition du cholinestérase, ce qui a pour conséquence d'empêcher la transmission de l'influx nerveux (Gong et al., 2009). Ils ont été développés dans les années 40 autour d'un composé de base, le parathion. Le méthylparathion ou p-nitrophényldiméthylthionophosphate (structure présentée à la Figure 12), est un insecticide appartenant à la famille des organophosphorés. Il est peu soluble dans l'eau (0,055 g/L à 25 °C) mais très soluble dans les solvants organiques

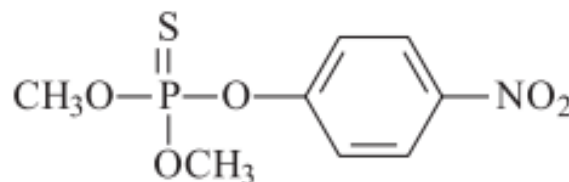


Figure 12 : Structure chimique du méthylparathion

Le MP est largement utilisé en agriculture ou pour lutter contre certains insectes nuisibles à l'Homme (poux, moustiques, acariens...). Ce pesticide est très efficace pour limiter la dégradation des fruits et légumes par les insectes (Yang et al., 2009).

Le méthylparathion est très toxique pour les mammifères quelle que soit la voie d'exposition considérée (orale, cutanée, respiratoire). De nombreuses études indiquent que ce composé est susceptible d'être cancérigène (Steven et al., 1983 ; Schulz et al., 2003 ; Karanth et al., 2004 ; Yang et al., 2009 ; Wang et al., 2013). Les premiers effets de l'intoxication se manifestent généralement au niveau du système respiratoire (Schulz et al., 2003 ; Johnson et al., 2010 ; Wang et al., 2013).

Bien que le méthylparathion soit stable en milieu aqueux, il subit une dégradation rapide lorsque les pH deviennent basiques ou acides (Usharani et al., 2012). Très souvent, certains produits de dégradation du MP (méthyl paraoxon et paranitrophenol) sont encore plus toxiques (Schimmel et al., 1983 ; Karanth et al., 2004). La Figure 13 présente de façon sommaire les principales voies de dégradation du MP.

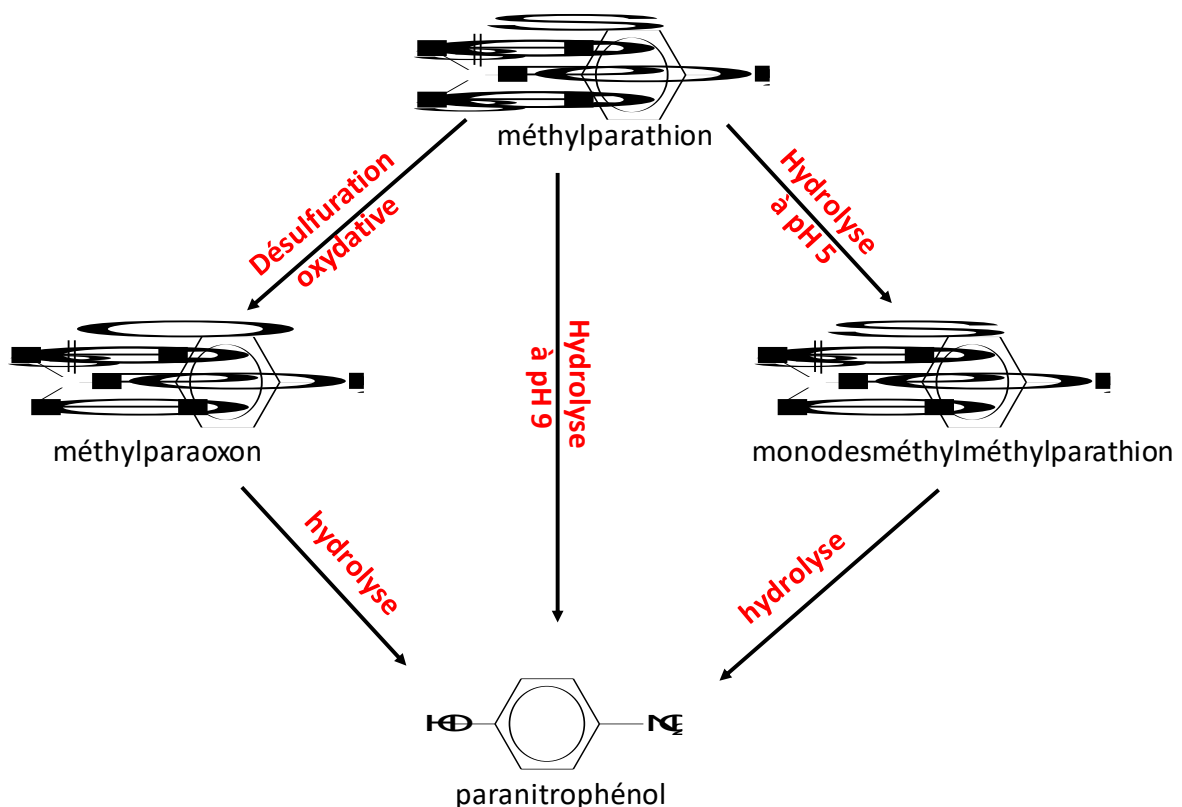


Figure 13 : Dégradation du méthylparathion en milieu aqueux. Adapté de Bourquin et al. (1979).

Le principal produit de dégradation du méthylparathion en milieu basique est le paranitrophenol. Le paranitrophenol est un composé toxique très répandu dans les sols et les cours d'eau à cause de sa faible biodégradabilité, sa grande volatilité et surtout sa solubilité relativement importante en milieu aqueux (11,6 g/L à 20°C) (Beildeck et al., 2005 ; Usharani et al., 2012). Chez l'Homme, le paranitrophenol en très faibles doses peut causer des troubles digestifs, douleurs abdominales, nausées, brûlures et convulsions. Au contact d'une blessure, le PNP peut causer les pertes de connaissance et des cyanoses. Son inhalation peut provoquer une irritation de la gorge ou une sécheresse des muqueuses respiratoires. La peau s'irrite à son contact et on peut être atteint de conjonctivite ou d'une réduction séquentielle de la vision par contact avec les yeux. Une intoxication chronique au PNP peut également causer des nécroses, des cytolyses hépatiques, tubulaires ou rénales (Delorenzo et al., 2001 ; Mhammedi et al., 2009 ; Usharani et al., 2012).

L'identification et la quantification de ces substances nocives et de leurs métabolites permet d'évaluer avec précision le degré de contamination. De nombreuses techniques analytiques ont été développées à cet effet. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons particulièrement à l'électrochimie comme outil analytique des pesticides. Il est cependant important de présenter un bref aperçu des méthodes conventionnelles ayant fait leurs preuves dans ce domaine.

I.3.2. Méthodes conventionnelles d'analyse

Les méthodes conventionnelles sont celles les plus couramment utilisées pour la quantification des pesticides.

- Dans les matrices peu complexes ou les effets d'interférences peuvent être raisonnablement négligés, les pesticides peuvent être analysés avec une bonne précision par des méthodes simples telles que la spectrométrie UV-visible ou la fluorimétrie. Cependant, elles ne permettent pas des quantifications allant en dessous du $\mu\text{mol/L}$ et deviennent inefficaces lorsque le milieu contient d'autres espèces chimiques (parfois des métabolites).

- Les techniques chromatographiques sont de loin les plus prisées car elles utilisent des équipements très spécialisés et parfois automatiques qui en plus permettent d'obtenir des limites de détection très basses. Ces performances résident dans les différentes étapes d'une analyse par chromatographie :

*une étape de séparation au cours de laquelle l'analyte est isolé de la matrice par adsorption sélective des constituants du mélange, ou par partage en présence de phases liquides ou gazeuses.

*une étape de détection au cours de laquelle le composé séparé est quantifié à l'aide d'un détecteur (spectromètre UV-Vis ou IR, fluorimètre, détecteur par ionisation de flamme, ...)

*enfin, le signal est traité et analysé afin que son intensité soit corrélée à la quantité de la substance dans la matrice.

Selon le type de dispositif ou le principe utilisé lors de l'étape de séparation, il existe divers types de chromatographies (solide-liquide, en phase gazeuse, HPLC, exclusion stérique, ionique, ...). Cependant malgré les avantages certains liés à leur utilisation, les coûts des analyses demeurent importants, essentiellement à cause des consommables nécessaires au fonctionnement d'un chromatographe.

I.3.3. Analyse électrochimique des pesticides

L'électrochimie est une discipline qui s'intéresse globalement aux transformations chimiques faisant intervenir des transferts d'électrons. De nombreuses méthodes électrochimiques peuvent être appliquées à la quantification d'espèces chimiques. C'est le cas de la conductimétrie, la potentiométrie et l'ampérométrie. C'est cette dernière méthode, et plus précisément la voltampérométrie, utilisée dans le cadre de ce travail qui sera présentée.

I.3.3.1. Principe général des analyses électrochimiques par voltampérométrie

La voltampérométrie est basée sur les transformations chimiques qui ont lieu avec échanges d'électrons (gain ou don) à la surface d'une électrode de travail. Un dispositif simple (le potentiostat) permet de varier avec précision le potentiel de l'électrode de travail et de mesurer simultanément le courant qui traverse le circuit. La Figure 14 présente le dispositif expérimental classique utilisé pour les analyses par voltampérométrie.

Ce dispositif est constitué de trois électrodes plongeant dans la cellule électrochimique :

- une électrode de travail à la surface de laquelle s'opèrent les échanges électroniques entre l'analyte et l'électrode ;
- une électrode de référence à partir de laquelle le potentiel de l'électrode de travail peut être connu avec précision ;

- une contre électrode qui permet d'éviter le passage du courant dans la référence, ce qui aurait pour conséquence de réduire la justesse des mesures des potentiels (Kenné, 2011 ; Tcheumi, 2011).

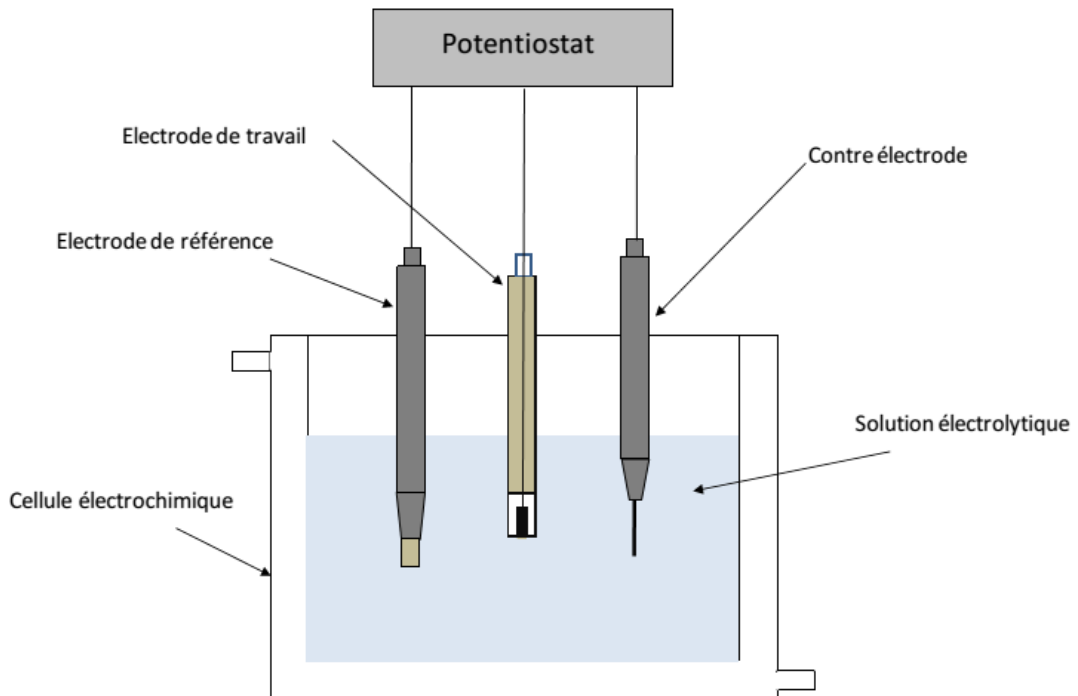


Figure 14 : Dispositif électrochimique d'analyse (Kenné, 2011)

Ces électrodes sont connectées à un potentiostat. La conduction électrique au sein de la solution est assurée par un électrolyte qui permet également de minimiser la contribution des courants de migration lors des analyses électrochimiques.

Lorsqu'une espèce chimique se transforme à la surface de l'électrode de travail avec échange d'électrons, le courant mesuré est en général directement proportionnel à sa concentration en solution. De plus, les espèces chimiques réagissent à la surface d'une électrode donnée dans une plage de potentiel bien déterminée. Ainsi, cette technique permet à la fois d'identifier et de quantifier les espèces chimiques. La Figure 15 donne une illustration des signaux obtenus pour un mélange de trois espèces chimiques lorsque les concentrations passent d'une valeur au double.

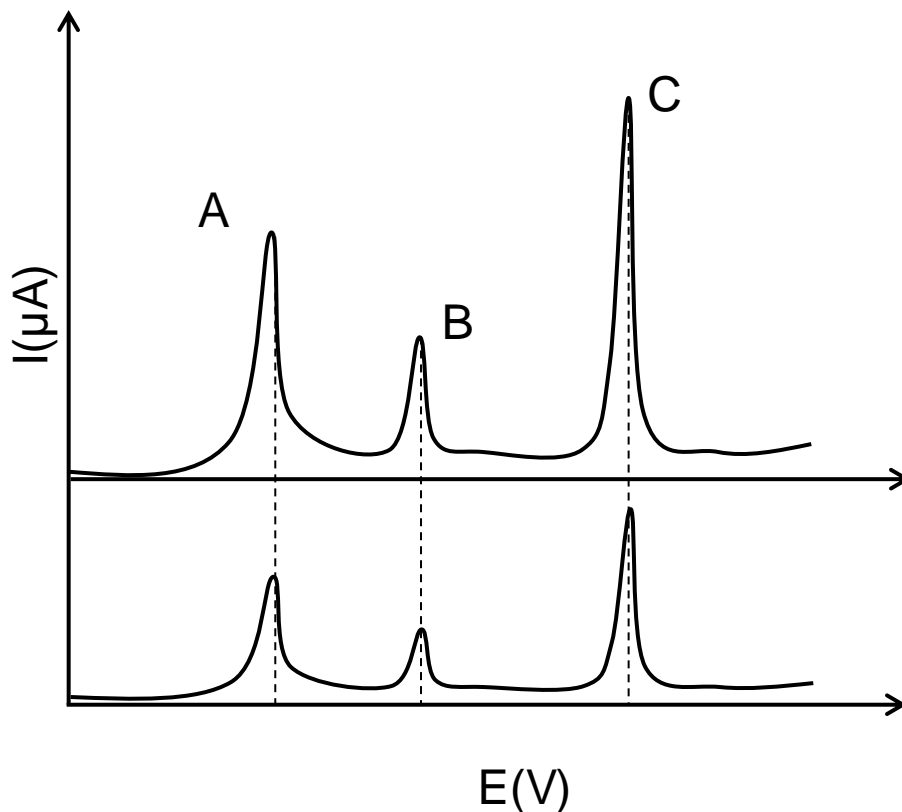


Figure 15 : Allure de voltammogrammes enregistrés par voltammétrie impulsionnelle différentielle dans une solution contenant 3 espèces électroactives (A, B et C) lorsque les concentrations passent du simple au double.

Chacune des espèces présente un signal dans un même domaine de potentiel et devient deux fois plus intense lorsque la concentration est doublée.

Il est également possible, lorsque l'analyte n'est pas électroactif, de faire usage d'un médiateur redox. Dans ce cas de figure, c'est le médiateur qui réagit à la surface de l'électrode avant d'être régénéré en solution par réaction du produit de la réaction électrochimique avec l'analyte. La mesure du courant associé à l'activité du médiateur est par conséquent proportionnel à la concentration de l'analyte en solution et permet de quantifier indirectement ce dernier. La Figure 16 présente les modes de détection (directe et indirecte) par usage d'un médiateur redox.

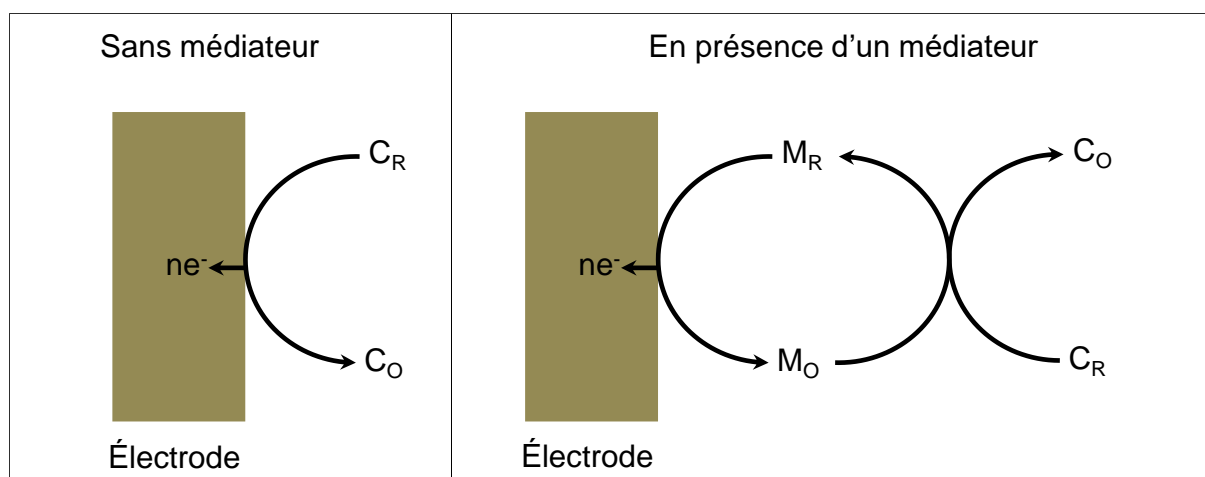


Figure 16 Analyse d'une espèce électroactive (C) sur une électrode en l'absence et en présence d'un médiateur rédox (M) lorsque C n'est pas électroactif.

Les méthodes impulsionnelles telles que la voltammétrie à ondes carrées ou la voltammétrie impulsionnelle différentielle sont en général préférées (au détriment des techniques à balayages de potentiel linéaire dans le temps telle que la voltammétrie cyclique) pour les analyses quantitatives car elles sont plus sensibles. En effet, ces techniques réduisent quantitativement la contribution du courant capacitif et améliorent le rapport signal/bruit de fond.

La voltampérommétrie a été utilisée avec succès pour la quantification de nombreux composés chimiques tels que les métaux lourds, les biomolécules, les colorants et les pesticides (Tonle, 2004 ; Njine et al., 2015 ; Tcheumi et al., 2011)

1.3.3.2. Détection électrochimique des pesticides : cas du méthylparathion et du fenuron

Très peu d'auteurs se sont intéressés à la détection électrochimique du fénuron (Mani et al., 2015), bien que la littérature soit beaucoup plus abondante concernant l'isoproturon (Manisankar et al., 2002 ; Noyrod et al., 2014), un autre phénylurée plus soluble dans l'eau que le fénuron (Noyrod et al., 2014 ; Mani et al., 2015). À notre connaissance, deux travaux de la littérature rapportent la quantification du fénuron par voie électrochimique. Il s'agit des travaux de Chicharro et al. en 2004 et ceux de Many et al. en 2015. Les détails portant sur la nature de l'électrode de travail, le modifiant d'électrode et la limite de détection obtenue sont regroupés dans le Tableau IV.

Tableau IV : Détections du fénuron et du méthylparathion (MP) par voltampérométrie recensées dans la littérature.

Electrode	Modifiant	LD ($\mu\text{mol/L}$)	Référence
Fénuron			
Electrode à pâte de carbone (EPC)		3,8	Chicharro et al., 2004
Electrode de carbone vitreux (ECV)	GO-MWCNT	16,9	Mani et al., 2015
Méthylparathion			
ECV	Smectite modifiée par un surfactant géminé	0,07	Tcheumi et al., 2010
EPC	ZrO ₂	0,0076	Ni et al., 2004
ECV	1,2-tétradecanediol/Kaolinite	0,09	Ballarin et al., 1998
Electrode à goutte de mercure (EGM)		15,3	Ghoneim et al., 2000
EPC		0,05	Castanho et al., 2003
ECV	Nafion induit	0,05	Sakthinathan et al. 2017
ECV	HDL-GN	0,0023	Zen et al., 1999
ECV	Organobentonite modifié	1	Liang et al., 2012

Contrairement au fénuron, de nombreux travaux rapportent la quantification du MP comme l'indique le Tableau IV qui présente les différentes électrodes utilisées pour la quantification de ce pesticide et les limites de détection associées. Cependant, très peu de travaux ont permis de développer des capteurs capables de détecter avec précision le MP et son métabolite principal, le PNP. En effet, sur la majeure partie des capteurs électrochimiques, il est impossible de différencier ces deux composés car c'est l'électroactivité du groupement nitro qui est mis en jeu dans les deux cas. Il en résulte une fusion des signaux des deux composés présents en solution. Par conséquent, très souvent, l'évaluation de la concentration de MP par électrochimie est largement surestimée car elle ne prend pas en compte la contribution du PNP produit par hydrolyse de ce pesticide. Les HDL, grâce aux modifications qu'ils permettent, peuvent présenter une alternative simple pour permettre le dosage simultané de ces deux analytes

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé un HDL à base de nickel et d'aluminium (NiAl), et l'avons utilisé pour l'élaboration de capteurs électrochimiques destinés à la quantification de deux pesticides très utilisés localement : le fénuron et le méthylparathion.

Le choix de l'utilisation d'un HDL à base de nickel et d'aluminium a été motivé par trois raisons :

- Cette classe de matériaux possède une importante stabilité en fonction du pH du milieu dans lequel ils se trouvent, contrairement aux HDL à base de magnésium beaucoup plus courants. Ils sont d'ailleurs les plus stables après les HDL à base de Zn^{2+} (**Boclair et al., 1999**),

- Les NiAl présentent une excellente stabilité thermique (**Valente et al., 2000**).

- La réactivité électrochimique du Ni^{2+} peut être exploitée en électrochimie pour des processus d'électrocatalyse (**Qui et Villemure, 1995 ;**),

Afin d'améliorer les performances du HDL, dans le but de favoriser ses interactions avec les composés organiques, il a été modifié par intercalation de deux composés : -Le bis(2-éthylhexyl)hydrogène phosphate (BEHP), un acide organique susceptible de s'ioniser pour générer un anion organique et le sodium dioctylsulfosuccinate (DSS), un surfactant anionique.

Avant la présentation des résultats obtenus, le chapitre qui va suivre regroupe les aspects expérimentaux de ce travail.

Chapitre II : Partie expérimentale

Le présent chapitre présente les méthodes de synthèse et de modification des hydroxydes doubles lamellaires (synthétisés puis modifiés) ainsi que les techniques analytiques qui ont permis de les caractériser (spectroscopie infra-rouge, diffraction au rayon X, analyse thermique). Les protocoles expérimentaux des analyses électrochimiques des pesticides (méthylparathion et fenuron) et de leur métabolite (paranitrophénol) sont présentés par la suite.

II.1. Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques présentés dans ce travail sont de qualité analytique et ont été utilisés en l'état sans purification préalable. Sauf indication, l'eau déionisée a été utilisée au cours de toutes les expériences réalisées en milieu aqueux. Ces produits chimiques sont répertoriés dans le tableau V.

Tableau V : Liste des produits chimiques utilisés

Nom	Formule chimique	Origine	Pureté
Nickel Nitrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	98%
Aluminium Nitrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	98%
Sodium Hydroxyde	NaOH	Prolabo	98%
Hydrogène Chlorure	HCl	Prolabo	37%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Prolabo	98%
Bis(2-éthylhexyl)hydrogène phosphate	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$	Prolabo	96%
Diocylsulfosuccinate sodium	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{SNa}$	Prolabo	98%
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Prolabo	99%
Potassium hexacyanoferrate (III)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Prolabo	100%
Potassium chlorure	KCl	Prolabo	99,8%
Méthylparathion	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{PO}_5\text{N}_5$	Supelco	99,9
Paranitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$	Prolabo	99,5%
Fenuron	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2$	Prolabo	99,9%
Sodium acetate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$	Prolabo	99,7%
Acide acétique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Prolabo	99,5%
Sodium monohydrogénophosphate	Na_2HPO_4	Riedel-de-Haen	$\geq 99,5\%$
Potassium dihydrogénophosphate	KH_2PO_4	Prolabo	$\geq 99,5\%$
Huile de silicone 550	-/-	Rhodorsil	100%
Carbone de Lorraine	-/-	Groupe Pechiney	100%

Les modifications des HDL ont été réalisées à l'aide de deux surfactants anioniques : le bis(2-éthylhexyl)hydrogène phosphate et le sodium dioctylsulfosuccinate.

Le bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate (BEHP) encore appelé acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique (structure présentée à la Figure 17) est un acide organique susceptible de se dissocier en solution aqueuse pour former un anion organique. Ce liquide visqueux et incolore est utilisé principalement comme plastifiant dans l'industrie des polymères, notamment pour la production du polychlorure de vinyle (PVC) souple (**Brignon, 2013**). Ce composé est également exploité en industrie extractive pour la récupération de l'uranium et des métaux lourds (**Ciopec et al., 2012 ; Kumar et al, 2013 ;**).

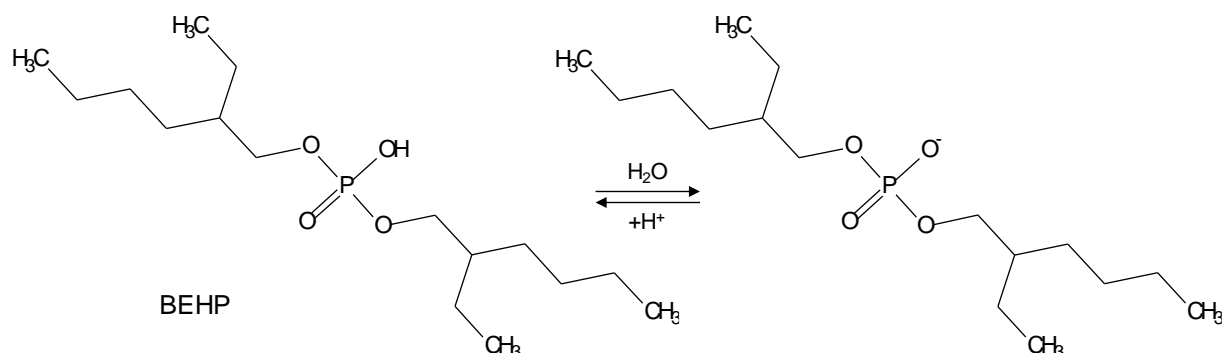


Figure 17 : Structure chimique du BEHP et ionisation en milieu aqueux

Le BEHP se présente sous l'aspect d'un liquide incolore peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol. Des travaux de la littérature rapportent l'intercalation avec succès du BEHP dans l'espace interfoliaire d'un HDL MgAl (**Costa et al., 2008**).

Encore appelé sodium docusate ou sodium bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate, le sodium dioctylsulfosuccinate est un surfactant anionique (structure présentée à la Figure 18) utilisé dans de nombreuses formulations de détergents industriels. Ces puissants détergents sont particulièrement efficaces pour le nettoyage des surfaces polluées par les carburants

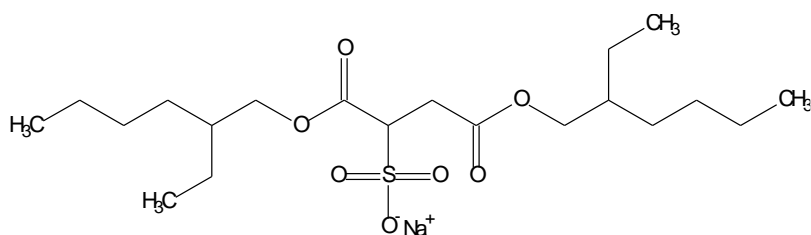


Figure 18 : Structure chimique du sodium dioctylsulfosuccinate (**Ahuja et Cohen., 1973**)

Il est également utilisé comme excipient dans la formulation de nombreux laxatifs et de cosmétiques (**Sabagh et al., 2007 ; Patil et al., 2013**). A température ambiante, il se présente sous la forme d'un solide blanc de consistance cireuse.

II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

L'hydroxyde double lamellaire à base de nickel et d'aluminium (NiAl) avec des anions nitrates dans l'espace interfoliaire a été obtenu par coprécipitation en utilisant une méthode adaptée de la littérature (Carravagio et al., 2002).

En pratique, une solution aqueuse contenant 14,24 g de nickel nitrate (0,048 mol) et 6,00 g d'aluminium nitrate (0,016 mol) (proportion molaire Ni/Al = 3/1) est préparée en dissolvant ces composés dans 50 mL d'eau déionisée. Une solution aqueuse de soude 2 M est également préparée. L'eau déionisée utilisée pour préparer ces deux solutions est préalablement bouillie. Ce chauffage préalable favorise l'élimination du CO₂ dissout, susceptible de conduire à la présence de carbonates dans l'espace interfoliaire du HDL synthétisé (Coronado et al., 2010). L'étape suivante consiste à introduire graduellement (gouttes à gouttes) dans un réacteur contenant de l'eau déionisée (10 mL), les solutions de sels métalliques et de soude sous agitation et sous atmosphère inerte comme l'indique la Figure 19.

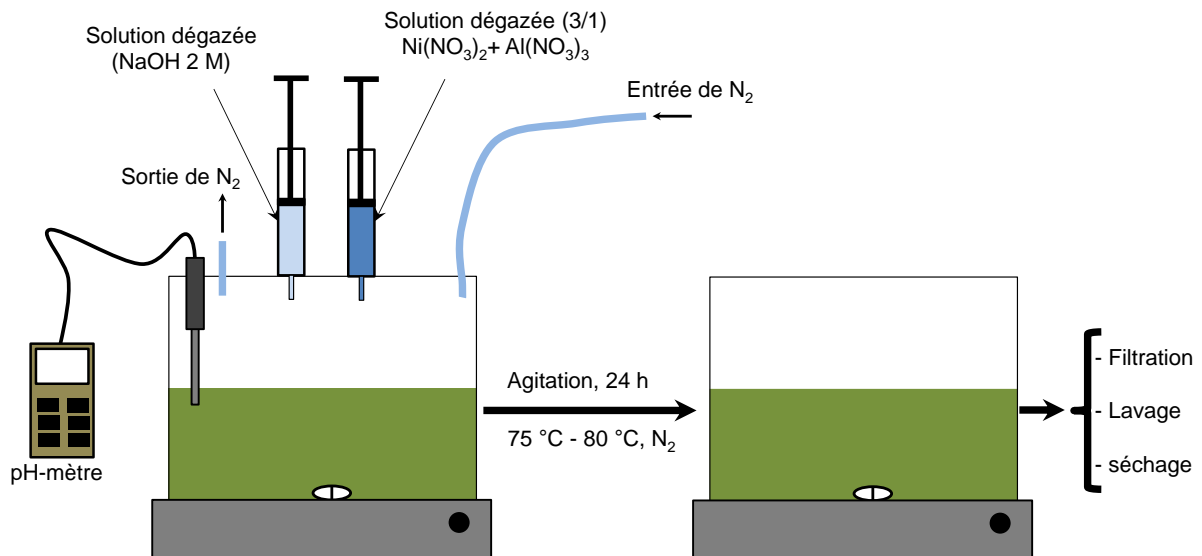


Figure 19 : Dispositif de synthèse du NiAl par coprécipitation

L'atmosphère inerte est assurée par de l'azote dont la pression est maintenue constante dans le réacteur tout au long de la synthèse. Cette précaution expérimentale permet d'éviter la contamination de la solution par les carbonates issus de la dissolution du CO₂ atmosphérique au sein du milieu réactionnel. Durant la synthèse, le pH du mélange est contrôlé par un pH-mètre (de marque Hanna) et maintenu dans un intervalle compris entre 9,5 et 10,5 tout au long de l'addition des réactifs. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est chauffé sous agitation

constante entre 75 °C et 80 °C pendant 16 H, toujours sous atmosphère inerte. Le mélange final est filtré et le solide obtenu lavé abondamment à l'eau désionisée puis séché à l'étuve à 70 °C pendant 24 H. Le matériau final (NiAl) a l'aspect des cristaux de couleur vert-turquoise. Ces cristaux seront broyés dans un mortier et la poudre fine obtenue est conservée dans un flacon hermétiquement fermé.

II.2.2. Modification des hydroxydes doubles lamellaires

Le HDL synthétisé a été modifié par deux composés afin d'accroître son caractère organophile tout en augmentant l'espacement basal. Il s'agit du bis(2-éthylhexyl)hydrogène phosphate (BEHP) et du sodium dioctylsulfosuccinate (DSS).

II.2.2.1. Intercalation du bis(2-éthylhexyl)hydrogène phosphate (BEHP)

La modification du NiAlNO₃ par le BEHP s'est faite par échange anionique en mode batch. En pratique, 0,25 g de HDL non modifié est dispersé dans une solution de BEHP dissoute dans 10 mL d'éthanol plus 5mL d'eau. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante sur une table agitante (Edmund Buhler GmbH SM-30) à la vitesse de 175 tr/mn, pendant 48 H. Le résidu solide est récupéré par centrifugation et lavé abondamment à l'éthanol à l'aide d'une centrifugeuse (de marque VWR clinical 200) afin d'éliminer les molécules de BEHP non intercalées

Lors de la modification du HDL par le BEHP, l'influence de la quantité de modifiant sur les caractéristiques des matériaux obtenus a été étudiée. Pour cela, la modification a été répétée en suivant les mêmes conditions expérimentales, tout en variant le pourcentage massique de BEHP (notée x) utilisé, calculé par rapport à la masse de HDL (0,25 g) soit : x = 10, 20, 30, 40, 50, 100. Ainsi, pour x =10, une masse de 0,025 g de BEHP a été utilisée. La série de matériaux obtenue (NiAl-BEHP_x où x représente le pourcentage massique de BEHP utilisé lors de la synthèse) se présente sous la forme d'une poudre verte. Ces matériaux sont conservés dans des flacons hermétiquement fermés pour utilisation ultérieure.

II.2.2.2. Intercalation du sodium dioctylsulfosuccinate (DSS)

La modification du HDL par le dioctylsulfosuccinate a été réalisée par coprécipitation, l'échange anionique ayant donné des résultats peu satisfaisants. En pratique, trois solutions sont utilisées lors de la synthèse :

- 50 mL d'une solution contenant des sels métalliques (Ni(NO₃)₂ et Al(NO₃)₃) dans les proportions molaires 3/1 ;

- 10 mL d'une solution de DSS 1mM ;
- 25 mL d'une solution de soude 2 M.

Ces solutions sont introduites graduellement dans un réacteur, sous atmosphère inerte et sous agitation constante comme indiqué à la Figure 20.

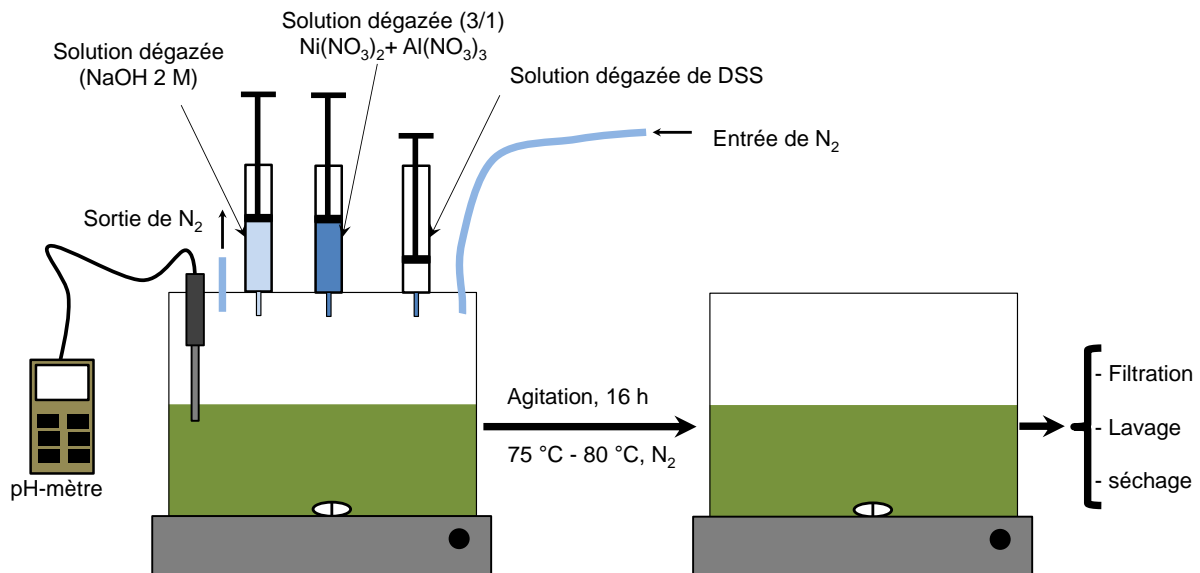


Figure 20 : Dispositif de synthèse de NiAl-DSS par coprécipitation

Durant cette étape, le pH est maintenu entre 9,5 et 10,5. Une fois l'addition des réactifs terminée, le mélange est chauffé sous agitation constante entre 75 °C et 80 °C pendant 16 H, toujours sous atmosphère inerte. Après refroidissement, le mélange est filtré et le solide lavé abondamment à l'eau désionisée et séché pendant 24 H dans une étuve à 70 °C. Le matériau final (NiAl-DSS) se présente sous la forme de cristaux de couleur vert-turquoise. Ces cristaux sont broyés et conservés dans un flacon hermétiquement fermé.

II.2.3. Caractérisation des matériaux

II.2.3.1. Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse structurale basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Elle est très utilisée pour élucider la structure des matériaux cristallins en identifiant de manière précise la disposition des atomes au sein du réseau cristallin.

En effet, lorsqu'un faisceau de rayons X (faisceau monochromatique) est envoyé sur un échantillon, il subit un phénomène de diffraction. En réalité il émerge du matériau plusieurs rayons diffractés suivant diverses directions. Ceci se traduit par des angles des rayons diffractés

différents. Cette différence est liée à la nature des plans atomiques sur lesquels le faisceau de rayon X interagit. Par conséquent, la mesure des angles des rayons diffractés (angles de diffraction) et de l'intensité des rayons diffractés permet d'identifier la disposition des atomes ou des molécules dans le réseau cristallin de la substance soumise au rayonnement.

La Figure 21 présente l'interaction entre un faisceau monochromatique de rayons X d'angle d'incidence θ , et un plan d'atome au sein d'un cristal. On remarquera que la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Cette condition est nécessaire pour qu'il soit diffracté par les plans atomiques. Le faisceau diffracté émerge en faisant un angle 2θ par rapport au rayon incident. La loi de Bragg (Equation 2) établit une relation entre l'angle de diffraction, la longueur d'onde du rayonnement et la distance séparant les plans d'atomes consécutifs à l'origine du phénomène de diffraction (distance interréticulaire d_{hkl}).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Où d_{hkl} (nm) représente la distance interréticulaire. h , k et l encore appelés Indices de Miller, sont des nombres entiers permettant d'identifier l'orientation spatiale des plans d'atomes ; θ (degré) le demi-angle de déviation entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; n l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ (nm) la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Le résultat d'une analyse par diffractométrie des rayons X (diffractogramme) se présente sous la forme d'un graphe représentant les intensités des rayons diffractés en fonction des angles de diffraction 2θ .

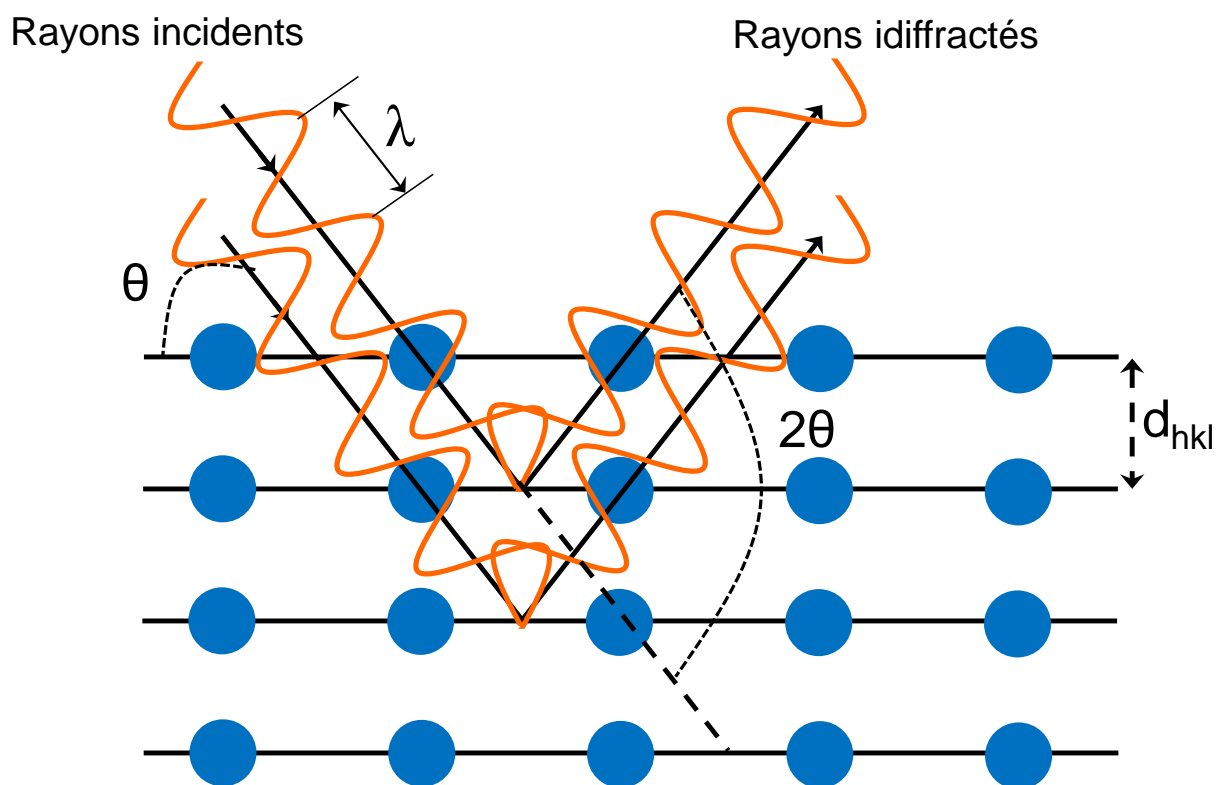


Figure 21 : Principe de la diffractométrie des rayons X

Les HDL sont des matériaux cristallins, la DRX est par conséquent un outil analytique très important pour déterminer leur structure et pour apprécier leur cristallinité. Les diffractogrammes des HDL présentent une raie d_{003} qui indique la distance séparant deux feuilletts consécutifs. Pour un HDL donné, la valeur de cette d_{003} permet d'identifier la nature des espèces chimiques présentes dans l'espace interfoliaire (Han et al., 1996 ; Cavani et al., 1991 ; Chen et al., 2002). C'est donc un paramètre important pour évaluer l'intercalation d'une espèce chimique au sein d'un HDL.

Dans le cadre de ce travail, des diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D5005. La source de rayons X est la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm) obtenue à l'aide d'une anticathode de cuivre grâce à un générateur délivrant une tension 45 kV et un courant d'intensité 40 mA.

II.2.3.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge est une technique d'analyse basée sur l'étude des interactions entre la matière et le rayonnement infra-rouge.

Lorsqu'un composé chimique est irradié par un faisceau de rayonnement infra-rouge, et que la longueur d'onde est convenable, il est absorbé. Le rayonnement absorbé provoque la vibration

des atomes impliqués dans l'absorption. L'absorption d'un rayonnement infrarouge étant fonction du type d'atomes impliqué et de la nature des liaisons chimiques, cette technique permet l'identification des groupes fonctionnels sur les molécules en chimie organique. D'autre part, la comparaison entre l'intensité du rayonnement incident et celui mesuré après interaction avec la substance permet de mesurer la quantité absorbée. En effectuant un balayage pour une vaste plage de longueur d'onde située dans le domaine de l'IR, on obtient un spectre infra-rouge indiquant les intensités des bandes d'absorption (absorbance, transmittance) en fonction des longueurs d'onde des radiations. Grâce à la technique par Transformée de Fourier, il est possible d'irradier l'échantillon par un faisceau de rayonnement IR polychromatique et ainsi obtenir un enregistrement des spectres plus rapide.

Les minéraux argileux présentent des groupes fonctionnels capables d'interagir avec le rayonnement IR. Par conséquent la spectroscopie IR est une technique de caractérisation très efficace pour l'identification des minéraux argileux (Silverstein et al., 1998). Dans le cas particulier des HDL, la spectroscopie IR permet l'identification du type d'anions associé à la structure et leur localisation (Zhan et al., 2016). En effet, des variations de fréquences de bandes d'absorptions plus ou moins importantes peuvent être observées lorsqu'un anion est localisé dans l'espace interfoliaire ou à l'extérieur des feuillets. Lors de la synthèse et de la modification des HDL, la spectroscopie IR peut être utilisée comme outil analytique de routine. À titre d'exemple, c'est cette technique qui permet de détecter la présence ou non des carbonates (issus du CO₂ atmosphérique) dans l'espace interfoliaire à travers l'intense bande de vibration caractéristique autour de 1360 cm⁻¹ (Zhan et al., 2016). Les composés organiques utilisés pour modifier les HDL présentent en général des bandes d'absorption bien distinctes qu'il est facile d'identifier.

Dans le cadre de ce travail, les analyses par spectroscopie IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre IRTF Alpha-P de la firme Bruker. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. En pratique, les spectres sont enregistrés grâce à la technique par réflectance totale atténuée (ATR). La surface de mesure constituée d'un cristal de diamant est recouverte par l'échantillon à analyser et le spectre enregistré. Dans ce cas, le spectre obtenu correspond à une moyenne de 24 spectres.

II.2.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse dont le principe permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon pur ou composite en fonction de la température.

L'échantillon analysé est lié à une balance de haute précision et plongé dans un four dont la montée de température et l'atmosphère peuvent être contrôlées avec précision. Le thermogramme enregistré représente le tracé de la masse de l'échantillon (ou de la perte de masse) en fonction de la température. Sur ce tracé, la décomposition de l'échantillon avec perte de fragments sous forme gazeuse s'accompagne de la diminution de sa masse. Il est ainsi possible d'identifier la température du processus et dans certaines conditions la nature du fragment perdu. C'est le cas par exemple des pertes de molécules d'eau.

Cette méthode d'analyse est très pratique pour la caractérisation des HDL. Il est en effet possible de visualiser les pertes des molécules d'eau provenant de la déhydroxylation et de molécules physisorbées dans l'espace interfoliaire et à l'extérieur des feuillettes (**Daudon, 2001 ; Islam et al., 2013**). Dans le cas des HDL modifiés par des composés organiques, leur décomposition s'accompagne de pertes de masses. Lorsque les conditions expérimentales le permettent, la mesure précise de ces pertes de masses peut être exploitée pour quantifier le modifiant au sein du matériau composite (**Islam et al., 2013**)

Au cours de ce travail, les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil de marque TA Instrument, modèle Q5000. L'échantillon (10 à 20 mg) est chauffé à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère d'azote assuré par un flux constant de ce gaz de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le tracé des courbes de pertes de masses dérivées permet un meilleur repérage des températures des différents processus thermiques.

II.3. Electroanalyse des pesticides

Le dispositif utilisé, est un dispositif électrochimique classique à trois électrodes (électrodes de travail, de référence et auxiliaire) reliées à un potentiostat (μ -autolab de la firme Metrohm) connecté à un ordinateur équipé du logiciel d'analyse électrochimique GPES Electrochemical System).

Dans ce travail, des électrodes de travail simples ou modifiées par des hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisées soit pour la caractérisation de l'électrode, soit pour l'électroanalyse des pesticides.

II.3.1. Elaboration des électrodes de travail

Les électrodes de travail utilisées sont des électrodes à pâte de carbone modifiées ou des électrodes à film de HDL

II.3.1.2. Electrodes à pâte de carbone

L'électrode à pâte de carbone (EPC) a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [Adams 1958]. C'est une électrode composite dont la surface active est une pâte constituée d'un mélange de fines particules de graphites agglomérées par un liant. Ce liant empêche la dispersion des particules de graphite dans la solution électrolytique durant les analyses. Lorsque ce liant est conducteur de courant, toute la pâte est susceptible de participer aux échanges électrochimiques. Par contre, lorsque ce liant est un isolant électrique, seule la couche superficielle de faible épaisseur, en contact avec la solution électrolytique participe aux transformations électrochimiques [Roué 1995]. Le principal avantage associé à cette électrode réside dans la possibilité d'y incorporer des additifs qui dans certains cas modifient de manière spectaculaire les propriétés du capteur. Par exemple, l'incorporation des minéraux argileux naturels ou modifiés a permis d'obtenir des capteurs sensibles pour la détection des métaux lourds à l'état de trace en solution aqueuse (**Tonlé, 2005**).

Dans le cadre de notre travail, les EPC sont préparées conformément au protocole décrit dans la littérature (**Adams, 1958**). Sa préparation consiste à mélanger intimement du carbone graphite (carbone de lorraine), de l'huile de silicone (utilisée comme liant) et le HDL (modifiant d'électrode) dans les proportions 70-Y/30/Y, où Y représente le pourcentage de modifiant au sein de la pâte. Ainsi, pour l'EPC non modifiée (Y = 0), la proportion est de 70/30. Le mélange est homogénéisé dans un mortier en agate et introduit dans un embout en téflon où il est compacté. La surface active est polie sur du papier de manière à obtenir une surface parfaitement lisse. La connexion électrique entre la pâte et le circuit extérieur (potentiostat) est assuré par une tige en acier amovible. La Figure 22 montre une représentation schématique de l'EPC utilisée. Les électrodes préparées sont dénommées en rapport avec la nature du modifiant et de son pourcentage au sein de la pâte. À titre d'illustration, une électrode non modifiée est dénommée EPC tandis que celle modifiée par NiAl à 10% est dénommée EPC/NiAl-10%.

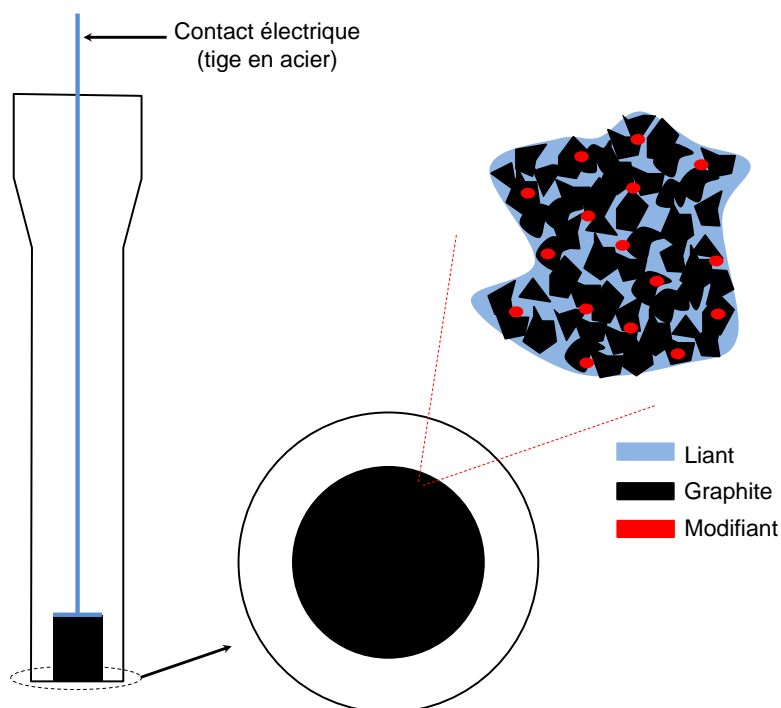


Figure 22 : Schéma illustratif d'une électrode à pâte de carbone modifiée

II.3.1.2. Electrodes à film d'Hydroxyde double lamellaire

Les électrodes à film de HDL ont été préparées en s'inspirant des travaux pionniers de Bard et Ghosh en 1983, qui consistaient en la modification des électrodes par des films minces de minéraux argileux (**Ghosh et Bard, 1983**).

En pratique, une suspension de HDL est dans un premier temps préparé en dispersant dans un bac à ultrason (de marque VWR), une masse de matériau dans un volume d'eau déionisée. Par la suite, 5 μL à 10 μL de cette suspension sont prélevés à l'aide d'une micropipette et déposés à la surface de l'électrode de carbone vitreux. Le film est séché pendant 1 h à température ambiante et directement utilisé pour les mesures électrochimiques. L'électrode de carbone utilisée est préalablement polie sur un tapis imprégné d'une suspension aqueuse d'alumine, puis rincée abondamment avec de l'eau déionisée.

II.3.2. Techniques électrochimiques utilisées

La voltammétrie est une méthode électrochimique qui consiste à mesurer le courant (ou une différence de courant) circulant entre la contre électrode et l'électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Lors d'une analyse par voltammétrie, la technique choisie dépend du type d'informations recherchées et de la précision des données à recueillir. Dans le cadre de ce

travail, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique et la voltammétrie différentielle impulsionnelle.

II.3.2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus utilisées pour l'électroanalyse des composés électroactifs en phase aqueuse (**Bard et Faulkner, 2001**). Elle consiste à effectuer un balayage triangulaire cyclique au cours duquel le potentiel évolue entre deux bornes (potentiel initial E_i , et potentiel final E_f) (Figure 23 (a)).

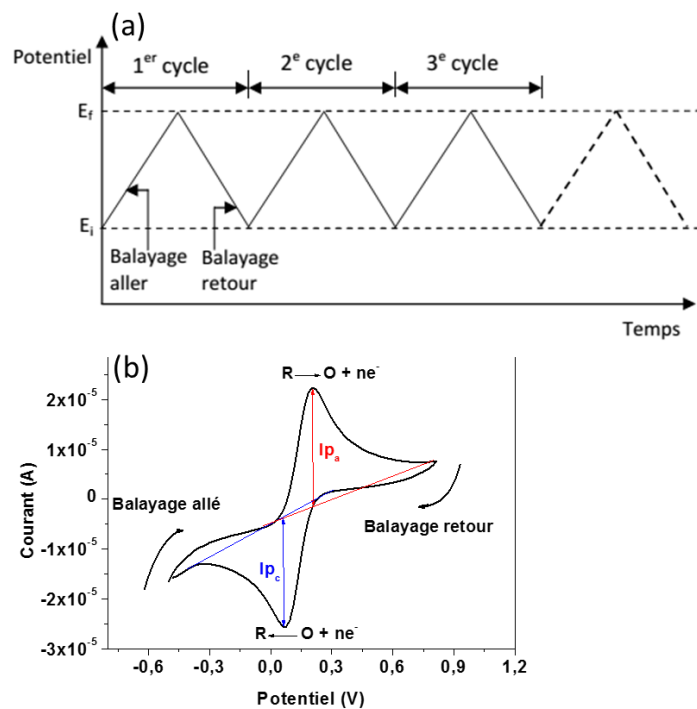


Figure 23 : (a) : Programmation des potentiels dans une expérience de voltammétrie cyclique et (b) : Voltammogramme cyclique d'un système monoélectronique réversible

La Figure 23(b) présente un voltammogramme cyclique enregistré dans une solution contenant le mélange équimolaire constitué d'un oxydant (O) et de son réducteur conjugué (R), de sorte que la transformation électrochimique entre O et R soit monoélectronique. Au balayage aller (vers les potentiels anodiques), il se forme une vague caractérisée par un courant de pic anodique (I_{Pa}) et un potentiel de pic anodique (E_{Pa}). Ce signal traduit l'oxydation de R en O. Au balayage retour (vers les potentiels cathodiques), la vague de réduction obtenue est caractérisée par un courant de pic cathodique (I_{Pc}) et un potentiel de pic cathodique (E_{Pc}). Ce signal est associé à la réduction de O présent au voisinage de la surface de l'électrode.

L'étude de la variation de ces grandeurs expérimentales (potentiels de pics et courants de pics) permet d'obtenir d'importantes informations expérimentales qui renseignent sur la cinétique de

la réaction électrochimique et le mécanisme réactionnel lors de la transformation impliquant O et R (**Bret et al., 1998 ; Bard et Faulkner, 2001**).

Dans le cadre de ce travail, la voltammétrie cyclique a été utilisée dans deux cas de figure :

- *la caractérisation électrochimique des matériaux synthétisés*. Pour ce faire, les électrodes à film beaucoup plus pratiques pour ce type d'expérimentation ont été préférées. En pratique, une série de voltammogrammes multicycliques est enregistrée au sein d'une solution contenant du KCl 0,1 M (solution électrolytique) et les ions hexacyanoferrates (sonde anionique). L'utilisation de cette sonde permet de mettre en évidence les propriétés d'échanges anioniques de ces matériaux.

- *l'étude du comportement électrochimique des pesticides*. Pour ces manipulations, l'électrolyte support est une solution de tampon phosphate 0,1 M (cas du MP) ou du tampon acétate 0,1 M (cas du fenuron). Les concentrations des pesticides sont fixées à 50 μ M et les balayages multicycliques enregistrés à 50 mV/s. Ces investigations préliminaires donnent des informations sur les mécanismes liés à la transformation des pesticides étudiés. Elles permettent également d'identifier les plages de potentiels indiquées pour les analyses quantitatives.

II.3.2.2. Voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

Lors des analyses quantitatives, les techniques permettant de réduire le bruit de fond (en augmentant le rapport courant faradique/courant capacitif) sur les signaux sont les plus prisées. En effet, elles permettent d'accroître la sensibilité de la détection. Les techniques de tension pulsée dont fait partie la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV), appartenant à cette classe de techniques très utilisées pour la quantification des espèces chimiques à l'état de trace. Lors de l'enregistrement d'un signal par DPV, une série d'impulsions superposées et à pas croissant de potentiels est appliquée par le potentiostat à l'électrode de travail comme indiqué à la Figure 24. Le signal mesuré est la différence entre les courants mesurés à la fin de chaque impulsion montante et descendante de l'onde.

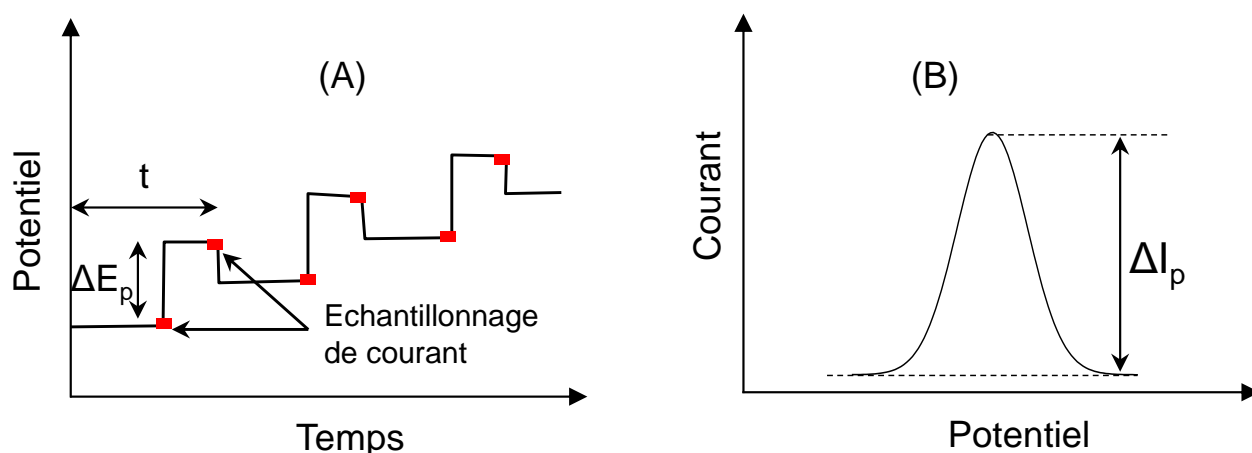


Figure 24 : (A) : Programmation en potentiel dans une expérience de voltammétrie impulsionnelle différentielle. (B) : Voltammogramme obtenu en présence d'un réducteur dans la solution électrolytique.

Lors des analyses quantitatives, les voltammogrammes sont enregistrés par DPV en variant de nombreux paramètres expérimentaux tels que le pH de la solution électrolytique, la concentration de l'analyte, la présence d'espèces interférentes,

Dans le cas particulier de l'analyse du MP en présence du PNP, les deux composés sont ajoutés au sein de la solution électrolytique à des concentrations précises.

Les paramètres de la technique imposés dans le logiciel GPES pour les analyses par DPV sont regroupés dans le tableau VI.

Tableau VI : Paramètres d'enregistrement des voltammogrammes par DPV imposés dans le logiciel GPES.

	Paramètre	Valeur
MP	Temps de modulation	0,05
	Intervalle de temps	0,1
	Pas de potentiel	0,00795
	Amplitude de modulation	0,04995
Fenuron	Temps de modulation	0,05
	Intervalle de temps	0,1
	Pas de potentiel	0,00795
	Amplitude de modulation	0,04995

Le matériel, les procédures et les produits chimiques présentés dans ce chapitre ont permis d'enregistrer de nombreux résultats présentés et discutés au chapitre 3.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physicochimique des matériaux synthétisés

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés afin de confirmer leurs structures et identifier la présence des composés organiques utilisés pour leurs modifications. Il s'agit de la diffractométrie de rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la caractérisation électrochimique. Les informations obtenues grâce à ces techniques de caractérisation physicochimiques sont d'une importance capitale pour expliquer les processus observés lors des différentes applications envisagées.

III.1.1. Caractérisation par diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X est la technique analytique la plus importante pour la caractérisation des HDL. Elle permet de confirmer la structure du matériau synthétisé en apportant des informations essentielles sur la structure cristalline. Dans le cas d'une intercalation, la DRX permet en outre de confirmer l'insertion du modifiant entre les feuillets du matériau.

III.1.1.1. Caractérisation de NiAl par DRX

Le diffractogramme sur poudre du HDL non modifié (Dénommé NiAl) a été enregistré dans la plage de 2θ comprise entre 2° et 70° . Le résultat obtenu est présenté à la Figure 25.

L'examen de cette Figure révèle la présence de pics plus ou moins intenses correspondant chacun à certains plans atomiques de la structure cristalline. Le pic le plus intense, situées à $2\theta = 11,12^\circ$, correspond à la raie 003, associée à une distance inter réticulaire (d_{003}) d'une valeur de $7,94 \text{ \AA}$ d'après la relation de Bragg. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue par d'autres auteurs lors de la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire de composition équivalente, avec des ions nitrates dans l'espace interfoliaire ($8,23 \text{ \AA}$) (Venugopal et al., 2006 ; Antonyray et al., 2010). De telles variations de la d_{003} sont couramment rencontrées avec les HDL, en raison des degrés d'hydratation des échantillons variables selon les taux d'humidité atmosphériques. En effet, l'espace interfoliaire très hydrophile des HDL facilite l'insertion de molécules d'eau (Sigimoto et al., 1999 ; Tao et al., 2008 ; Islam et al., 2013).

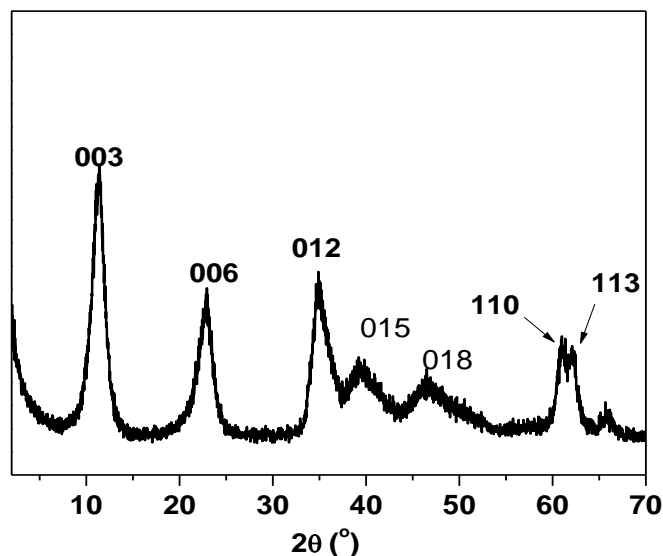


Figure 25 : Diffractogramme sur poudre de NiAl

La valeur de la d_{110} associée au pic situé à $2\theta = 60^\circ$ a permis de déterminer la distance entre deux centres métalliques voisins dans un feuillet (Equation 1, Chapitre I). Dans ce cas, elle vaut 5,34 Å, une valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les HDL à base de nickel et d'aluminium (**Fernandez et al., 2006**). La d_{110} a également permis de déterminer le paramètre de maille (a) du HDL à partir de l'équation 3 (**Evans et Slade, 2006**).

$$a = 2xd_{110} \quad (3)$$

La valeur de 10,67 Å obtenue est en accord avec la structure du matériau synthétisé (**Caravaggio et al., 2001**) par ailleurs, les pics correspondant aux raies 012, 015, 018, 110 et 113, bien définies, confirment la bonne cristallinité du matériau synthétisé. La position des raies 012, 015 et 018 également permet de conclure que les feuillets de ce HDL s'empilent suivant une séquence similaire à celle de l'hydrocalcite (**Coronado et al., 2010 ; Costa et al., 2008**).

III.1.1.2. Caractérisation de NiAl-DSS par DRX

Le matériau NiAl-DSS obtenu par intercalation des ions dioctyl sulfosuccinate lors de la synthèse par coprécipitation, a été caractérisé par DRX sur poudre. La Figure 26 présente le diffractogramme obtenu. Pour des raisons de comparaison, cette figure comporte également le diffractogramme du HDL avant modification (synthétisé en l'absence des ions dioctyl sulfosuccinate).

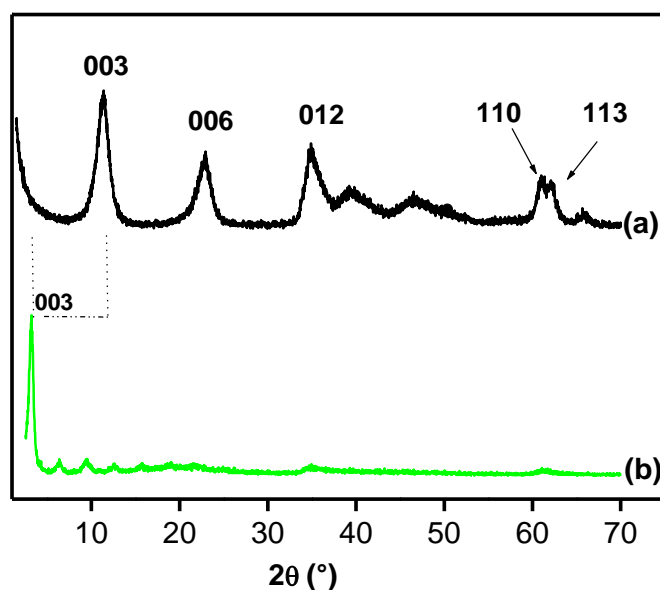


Figure 26 : Diffractogrammes sur poudre de (a) NiAl et (b) NiAl-DSS

Le diffractogramme de NiAl-DSS présente un déplacement important de la raie 003 vers des angles plus faibles (de $11,36^\circ$ à $3,16^\circ$). Un tel déplacement traduit l'augmentation de la distance séparant deux feuillets consécutifs. La d_{003} calculée est de $27,4 \text{ \AA}$, ce qui correspond à un accroissement de $19,7 \text{ \AA}$ par rapport au matériau non modifié. Un tel résultat est la preuve que les anions organiques se sont effectivement intercalés entre les feuillets du HDL (**Hussein et Hwa., 2000**). Afin d'apprécier l'orientation de l'anion au sein de l'espace interfoliaire, ses dimensions ont été estimées à l'aide du logiciel *Chemsketch* (Figure 27). Le résultat obtenu révèle que l'accroissement de $19,7 \text{ \AA}$ de la d_{003} enregistré est proche de la longueur de cet anion (22 \AA). Tout se passe donc comme si les ions dioctyl sulfosuccinate adoptent une position quasi verticale au sein des feuillets du HDL. Des agencements similaires des anions organiques entre les feuillets de HDL sont couramment rapportés dans la littérature bien que des structures de type paraffine soient parfois rencontrées (**Zobir et al., 2000 ; Yahaya et al., 2002**). Cependant, des analyses complémentaires sont nécessaires pour conclure quant à la nature et la disposition des anions au sein des feuillets.

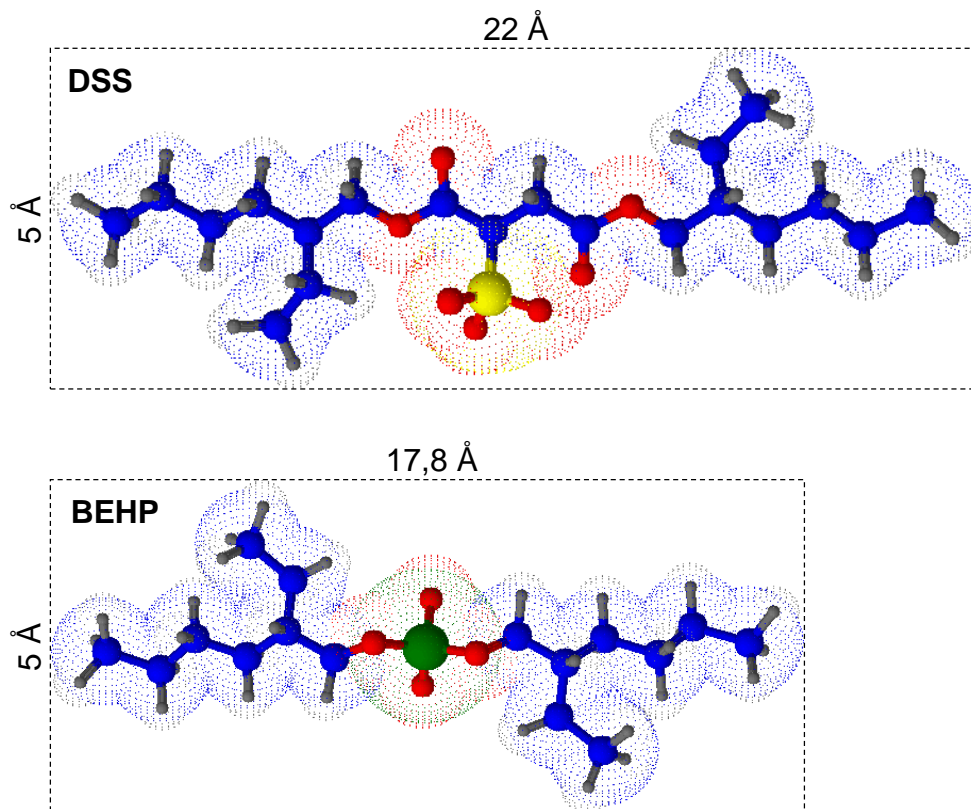


Figure 27 : Structures et dimensions de DSS et BEHP d'après Chemskech. Hydrogène (sphère grise) ; Carbone (sphère bleu) ; Oxygène (sphère rouge) ; Soufre (sphère jaune) et Phosphore (sphère verte).

La présence des raies consécutives 006 et 009 révèle la bonne cristallinité du matériau obtenu malgré l'espace important entre les feuillets.

III.1.1.3. Caractérisation de NiAl-BEHP par DRX

Le diffractogramme sur poudre du matériau obtenu par réaction entre le HDL et le bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate (BEHP) est présenté à la Figure 28.

Après la réaction entre le HDL et le BEHP, la raie 003 se déplace vers des angles plus faibles. Ceci traduit l'accroissement de la distance interfoliaire à la suite de l'insertion d'un composé volumineux entre les feuillets du matériau lamellaire. (Costa et al., 2008). Dans ce cas, la d_{003} vaut 21,02 Å, soit un accroissement de l'ordre de 13,08 Å. Ce résultat confirme l'intercalation effective du BEHP entre les feuillets du HDL. En comparant la valeur de la variation de la d_{003} (13,08 Å) du matériau modifié avec la longueur du BEHP (17,8 Å) (Figure 28), on peut constater que le BEHP adopte une position oblique entre les feuillets. Comparé au DSS, le BEHP serait plus incliné, en rapport avec la différence plus importante entre la d_{003} et la taille de ce composé (de l'ordre de 4,7 Å au lieu de 2,3 Å pour le DSS).

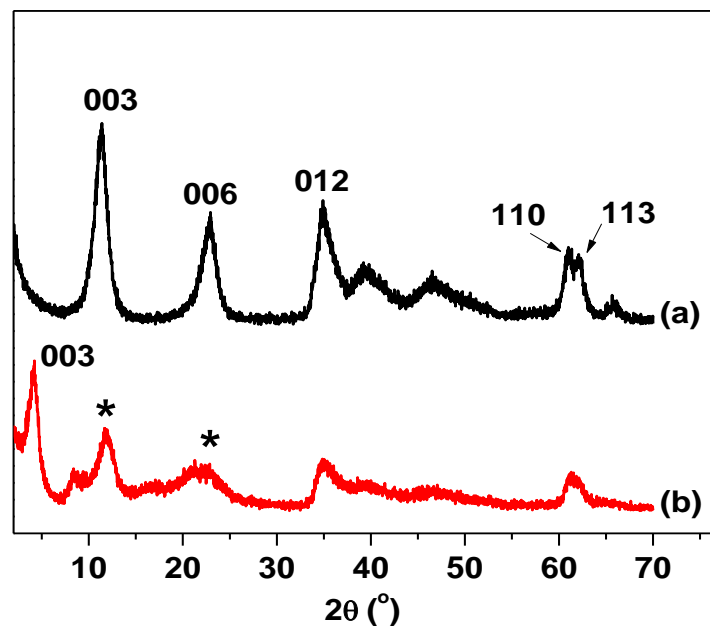


Figure 28 : Diffractogrammes sur poudre de (a) NiAl et (b) NiAl-BEHP

Les raies 012, 110 et 113 demeurent inchangées, ce qui est la preuve que la réaction du BEHP avec NiAlNO_3 n'affecte que la direction c , à travers le gonflement du matériau. Sur le diffractogramme de NiAl-BEHP, les raies 003 et 006 de NiAl (à $2\theta = 11,12$ et $22,80$ respectivement) demeurent cependant présents. Ceci indique une intercalation incomplète du BEHP. Une certaine fraction du matériau de base n'a donc pas été modifiée par le composé organique lors du traitement. La faible résolution du diffractogramme de NiAl-BEHP serait également la preuve que le processus d'intercalation réduirait la cristallinité du HDL par délamination partielle.

III.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IR du HDL modifié ou non ont été enregistrés dans le but d'approfondir la caractérisation des matériaux synthétisés en mettant en évidence les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels caractéristiques.

III.1.2.1 Spectroscopie infrarouge de NiAl

L'analyse du spectre IR de NiAl (Figure 29) révèle la présence des bandes caractéristiques de ce HDL.

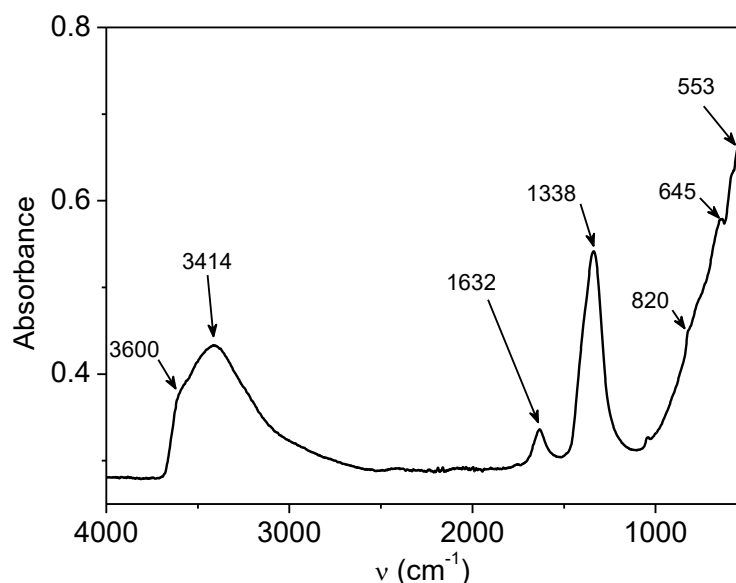


Figure 29 : Spectre IRTF de NiAl

La large bande centrée à 3414 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau physisorbées et intercalées (Caravaggio et al., 2001 ; Aisawa et al., 2006 ; Baig et al., 2017). La forte intensité de cette bande confirme la présence abondante de molécules d'eau associées au matériau. De même, la bande située à 1632 cm^{-1} est attribuable aux vibrations par déformations angulaires de ces molécules d'eau. La bande très intense à 1338 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des liaisons N-O des ions nitrate présents dans l'espace interfoliaire (Antonyray et al., 2010 ; Nhlapo et al., 2008 ; Wypych et al., 2002). D'autres bandes beaucoup moins intenses apparaissent aux fréquences plus faibles. La bande à 820 cm^{-1} est due aux liaisons Ni-O, la bande à 645 cm^{-1} aux octaèdres NiO_6 et la bande à 543 cm^{-1} aux octaèdres AlO_6 (Costa et al., 2008 ; Zhan et al., 2017).

Toutes ces observations sont en accord avec la structure du HDL synthétisé dans le cadre de ce travail, et sont comparables aux résultats obtenus par d'autres chercheurs (Paulhiac et Clause, 1993). De plus, l'absence de bandes à 1500 , 1360 et 960 cm^{-1} confirme l'absence des ions carbonate à l'espace interfoliaire (Costa et al., 2008 ; Cavani et al., 1991 ; Nhlapo et al., 2008).

III.1.2.2. Spectroscopie infrarouge du NiAl-DSS

Lorsque le HDL est synthétisé en présence du DSS, le spectre IR du matériau obtenu (NiAl-DSS) présente de nouvelles bandes (Figure 30) essentiellement associées à la présence du DSS au sein du matériau. Les bandes caractéristiques répertoriées sur ces spectres sont regroupées dans le Tableau VII

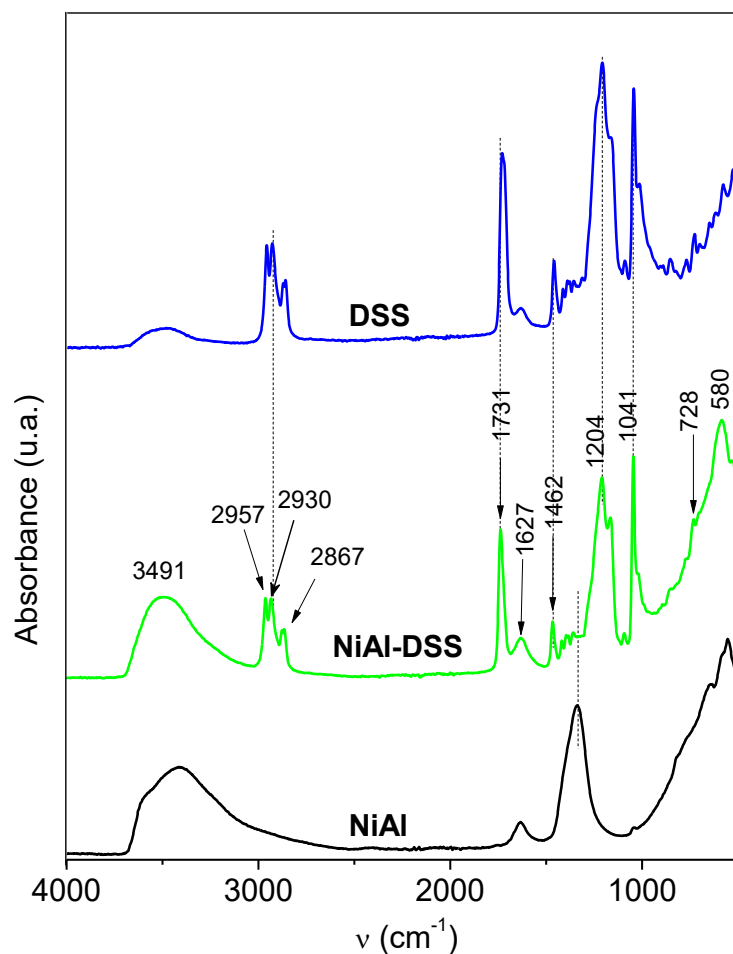


Figure 30 : Spectres IRTF de NiAl-DSS, DSS et NiAl

Les trois bandes à 2957, 2930 et 2867 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des liaisons C-H des carbones aliphatiques particulièrement abondants dans la structure du DSS. La bande fine et intense située à 1731 cm^{-1} est due aux C=O des fonctions esters. Les deux bandes à 1204 cm^{-1} et 1041 cm^{-1} sont associées à la vibration de la liaison S=O. Ces bandes sont quasiment superposables à celles enregistrées pour le DSS pur comme le montre le spectre de ce composé. La présence de ces bandes intenses et bien définies montre que le DSS est présent quantitativement au sein de matériau.

D'autre part, en comparant le spectre du matériau obtenu par coprécipitation à celui du HDL non modifié, il ressort que certaines bandes caractéristiques du matériau de base demeurent présentes. Il s'agit des bandes associées aux molécules d'eau (à 3491 cm^{-1} et 1627 cm^{-1}). Celles associée aux liaisons Ni-O et aux octaèdres AlO_6 sont présentes mais déplacées (728 et 580 respectivement). Ces résultats confirment la présence de molécules d'eau dans le matériau et d'autant que les interactions avec les molécules de DSS sont suffisamment fortes pour modifier les fréquences de vibration de certaines liaisons structurales. De tels déplacements sont en

accord avec des composés qui s'intercalent entre les feuilles des HDL (**Hussein et Hwa, 2000 ; Yahaya et al., 2003**). Par ailleurs, le spectre de NiAl-DSS ne présente pas de bande associée aux nitrates, preuve que lors de la synthèse, les ions DSS s'intercalent préférentiellement entre les feuillets pour compenser l'excédent de charge positive de l'édifice. Ce résultat indique également que comparativement aux nitrates, DSS présente beaucoup plus d'affinité pour l'espace interfoliaire du HDL, en accord avec les travaux de la littérature traitant de l'intercalation des anions organiques dans l'espace interfoliaire des HDL (**Yahaya et al., 2002**).

III.1.2.3. Spectroscopie infrarouge du NiAl-BEHP

La figure 31 présente le spectre IR de NiAl-BEHP. Pour des raisons de comparaison, cette Figure comporte également les spectres de NiAl et du BEHP. Les bandes caractéristiques répertoriées sur ces spectres sont regroupées dans le Tableau VII.

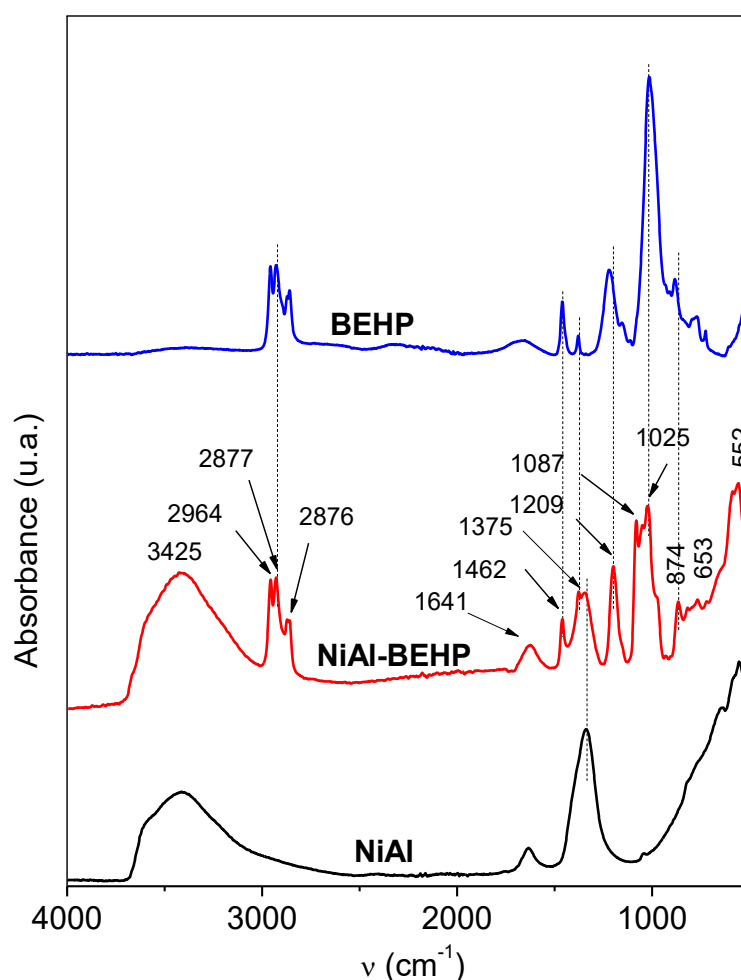


Figure 31 : Spectres IRTF de NiAl, NiAl-BEHP et BEHP.

Après intercalation de nouvelles bandes associées au BEHP sont observées dans le spectre IR du matériau. Les bandes associées aux liaisons C-H des aliphatiques sont présentes entre 2850

et 2980 cm⁻¹. (Costa et al., 2008 ; Nian-Jun et De-yi, 2013). La bande fine à 1209 cm⁻¹ associée à la liaison P=O du BEHP. Les bandes entre 1080 et 1030 cm⁻¹ avec des maxima à 1087 cm⁻¹ et 1025 cm⁻¹, qui sont superposables aux bandes présentes au sein du spectre du composé pur, sont associées à la liaison P-O-C. (Costa et al., 2008). On note cependant un léger décalage de certaines bandes, notamment celle à 1209 cm⁻¹ associée à la liaison P=O . Un tel décalage est en général dû aux interactions entre ce groupe et les fonctionnalités du matériau. En effet, l'atome d'oxygène de ce groupe est capable de former une liaison hydrogène avec les multiples groupes OH présents dans l'espace interfoliaire du HDL.

Tableau VII : Nombres d'ondes caractéristiques des liaisons mises en évidence dans les spectres IR des matériaux NiAl, NiAl-DSS et NiAl-BEHP.

Matériau	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes
NiAlNO₃	3427	OH des molécules d'eau
	1622	H ₂ O interfoliaire
	1379	N-O des ions nitrate
	805	Ni-O
	666	OH des octaèdres
	565	AlO ₆
	1500, 1360 et 960	Absence des ions carbonates
NiAl-DSS	2678 et 2935	CH ₂
	1731	C=O de l'acide carboxylique
	1380	Absence de ions nitrate
	1634	H ₂ O espace interfoliaire
	1213 et 1041	S=O
	638	S-O
	1467	Csp ³ déformation dans le plan
NiAl-BEHP	2850 et 2970	C-H des carbones aliphatiques
	1460	P=O
	1203	P=O
	1090 et 1020	P-O-P
	1379	N-O des ions nitrates

On remarque également la présence de la bande des nitrates à 1338 cm⁻¹, bien qu'elle soit nettement moins intense en comparaison de celle présente sur le HDL non modifié (NiAl). Ceci

montre que la substitution des anions nitrates au sein de l'espace interfoliaire du HDL est partielle. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de la caractérisation par DRX. Trois hypothèses sont à considérer pour une bonne compréhension de la structuration du matériau obtenu :

(i) les nitrates et le BEHP sont co-intercalés ;

(ii) le matériau est constitué d'une phase totalement intercalée par BEHP et d'une seconde phase totalement intercalée par les nitrates ;

(iii) le matériau résultant est une association des deux premières hypothèses.

Néanmoins, la présence d'une raie à $2\theta = 11,12$ du HDL non modifié sur le diffractogramme de NiAl-BEHP indique que des phases « pures » de HDL non modifiées existent effectivement au sein du matériau hybride synthétisé.

Dans l'optique d'obtenir un matériau modifié plus homogène, la concentration de BEHP utilisée lors de l'intercalation a été augmentée de manière à obtenir un pourcentage de modifiant de 100%. Le spectre IR de ce matériau est présenté à la Figure 32, superposé à celui de NiAl et du matériau obtenu avec 10% de BEHP.

De manière surprenante, l'analyse de cette figure montre que des bandes associées au BEHP ont des intensités moins importantes sur NiAl-BEHP/100%. Tout se passe comme si une quantité importante de modifiant réduit la quantité intercalée. Cette observation est confirmée par la bande des nitrates beaucoup plus intense sur le spectre de NiAl-BEHP/100%. Ceci indique que moins d'anions nitrates ont été remplacés par le BEHP au cours de l'intercalation. La faible solubilité de ce composé dans l'eau pourrait expliquer ce phénomène. En effet, pour des taux de modifiant élevé, l'agrégation des molécules de BEHP limite l'intercalation. Une quantité de BEHP de 10% dans la solution d'intercalation se révèle donc être optimale pour obtenir un taux d'intercalation appréciable.

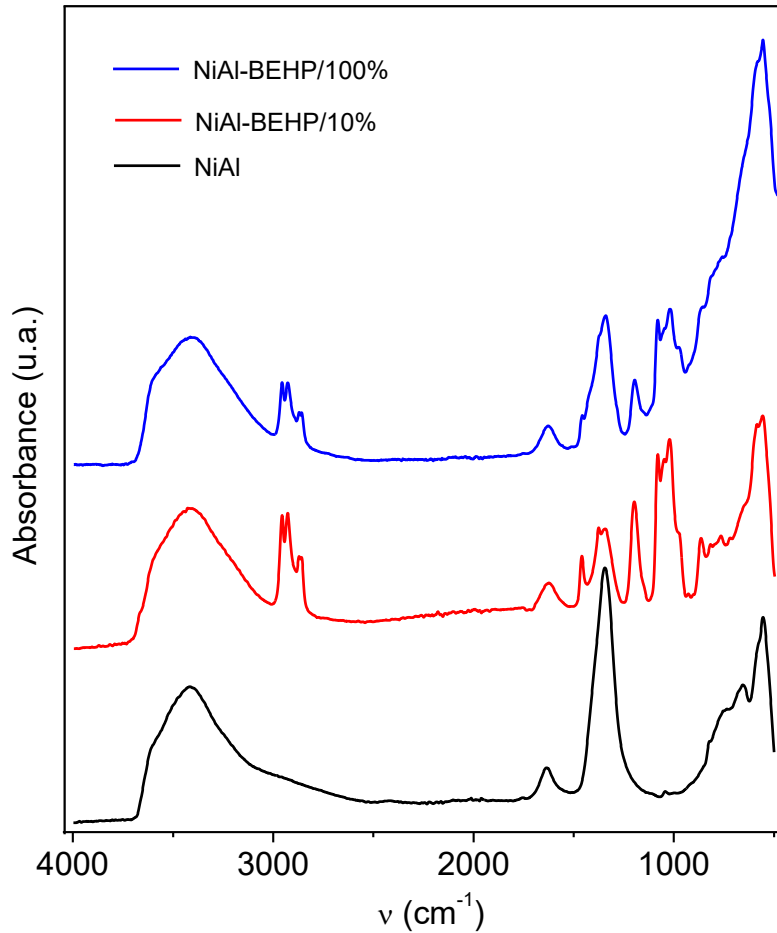


Figure 32 : Spectres IRTF de NiAl et de NiAl-BEHP obtenus à partir de quantités variables de modifiants lors de l'intercalation (10% et 100%).

III.1.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

Les matériaux ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique afin d'identifier les différentes pertes de masses associées aux composantes structurales susceptibles de s'évaporer ou de se décomposer sous l'effet de la température. En plus de renseigner sur la stabilité thermique des matériaux, cette analyse apporte également des informations pouvant permettre l'identification et/ou la quantification de certains éléments structuraux.

III.1.3.1. Caractérisation par ATG de NiAl

La Figure 33 présente l'allure de la courbe obtenue lors de l'analyse thermique de NiAl enregistrée entre 25 °C et 650 °C.

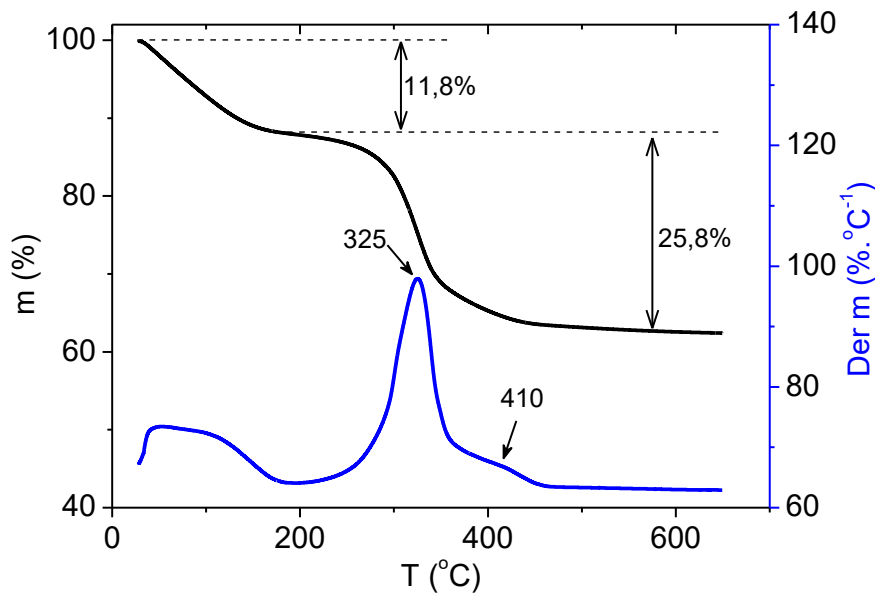


Figure 33 : Thermogramme (noir) et courbe dérivée (bleu) de NiAl

La courbe de la perte de masse en fonction de la température présente l'allure typique obtenue pour les HDL :

- une perte de masse de 11,8 % entre 25 et 170 °C, correspondant à la perte de molécules d'eau présentes sur les surfaces externes et dans l'espace interfoliaire du matériau ;
- entre 170 et 500 °C, une perte de masse de 25,8 % attribuée à la déhydroxylation du HDL et à la perte des ions nitrates. À l'observation, cette perte de masse se produit en réalité en deux étapes :

(i) la première étape, rapide, présente un maximum sur la courbe dérivée à 325 °C. L'allure de cette courbe suggère une perte de masse associée à la déhydroxylation (**Nhlapo et al., 2008**)

(ii) la seconde perte de masse est plus lente et caractérisée sur la courbe dérivée par un pic large et peu intense centré autour de 410 °C. Cette dernière est vraisemblablement attribuable à la perte des ions nitrates. Il est à noter que même au-delà de 500 °C, la perte de masse se poursuit même si elle est nettement moins marquée.

A partir des différentes pertes de masses mesurées lors de l'analyse thermogravimétrique, la composition chimique du matériau a été évaluée. Cette estimation suppose qu'en fin d'analyse, le matériau résultant est constitué d'oxydes de nickel et d'aluminium ($\text{Ni}_x\text{O}_x\text{Al}_y\text{O}_{3y/2}$). D'autre part, le nombre de molécules d'eau associées à ce matériau a été déterminé à partir de la perte de masse de 11,8 %. Il ressort de cette estimation que la formule chimique du HDL est $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

III.1.3.2. Caractérisation par ATG de NiAl-DSS

Les courbes ATG et ATD du matériau obtenu par coprécipitation des sels de nickel et d'aluminium en présence de DSS sont présentées à la Figure 34.

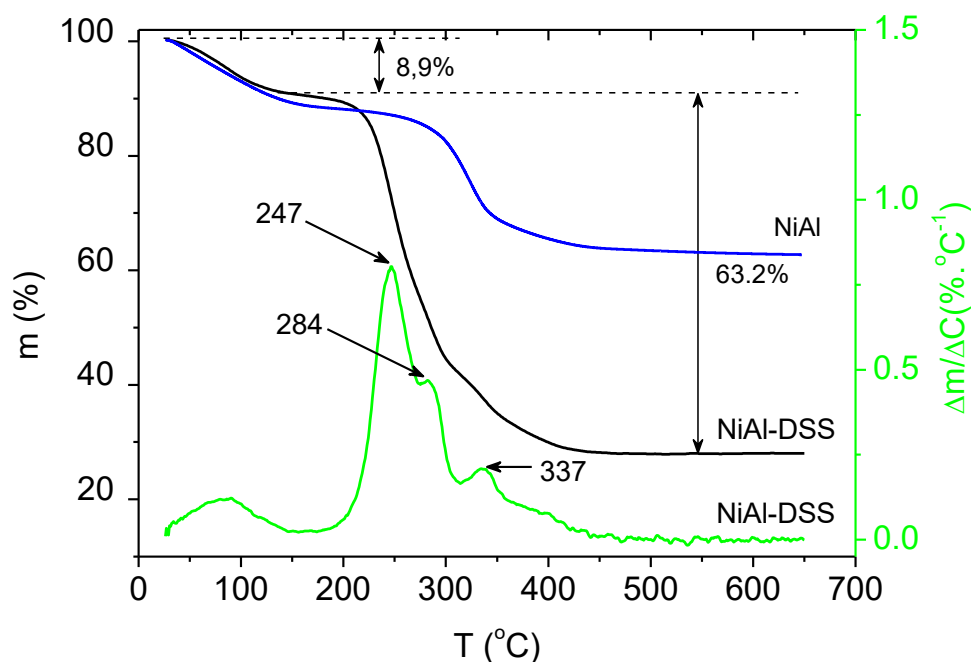


Figure 34 : Thermogrammes de NiAl-DSS et NiAl et courbe dérivée de NiAl-DSS (verte)

Tout comme avec le HDL, une importante perte de masse (8,9 %) due aux molécules d'eau intercalées et adsorbées en surface est enregistrée en dessous de 150 °C. Cette perte de masse est la preuve que lors de la coprécipitation, la structure s'organise en piégeant des molécules d'eau. Ces dernières interagissent favorablement avec les sites hydrophiles du tensioactif intercalé et les fonctions hydroxyles du HDL. Au-delà de 150 °C, une importante perte de masse de l'ordre de 63,2 % est enregistrée. L'observation de la courbe dérivée révèle que ce processus est la résultante de plusieurs étapes de dégradation, traduites par 3 pics distincts à 247 °C, 284 °C et 337 °C. En considérant les résultats obtenus lors de la caractérisation par spectroscopie IR, les nitrates n'étant plus présents au sein du matériau (ou à l'état de trace), cette perte de masse est certainement associée à la déhydroxylation du HDL et à la perte de DSS.

En considérant cette approximation et en supposant que le matériau obtenu en fin d'analyse est exclusivement constitué d'oxydes métalliques, la composition chimique du matériau a été déterminée à partir des pertes de masse : $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{DSS})_{2,8,9,8}\text{H}_2\text{O}$

III.1.3.3. Caractérisation par ATG de NiAl-BEHP

Le HDL modifié par intercalation du BEHP en mode batch a été caractérisé par analyse thermogravimétrique. La Figure 35 présente les courbes de variation de masse et dérivée en fonction de la température. Le thermogramme du HDL non modifié a été superposé pour faciliter les comparaisons.

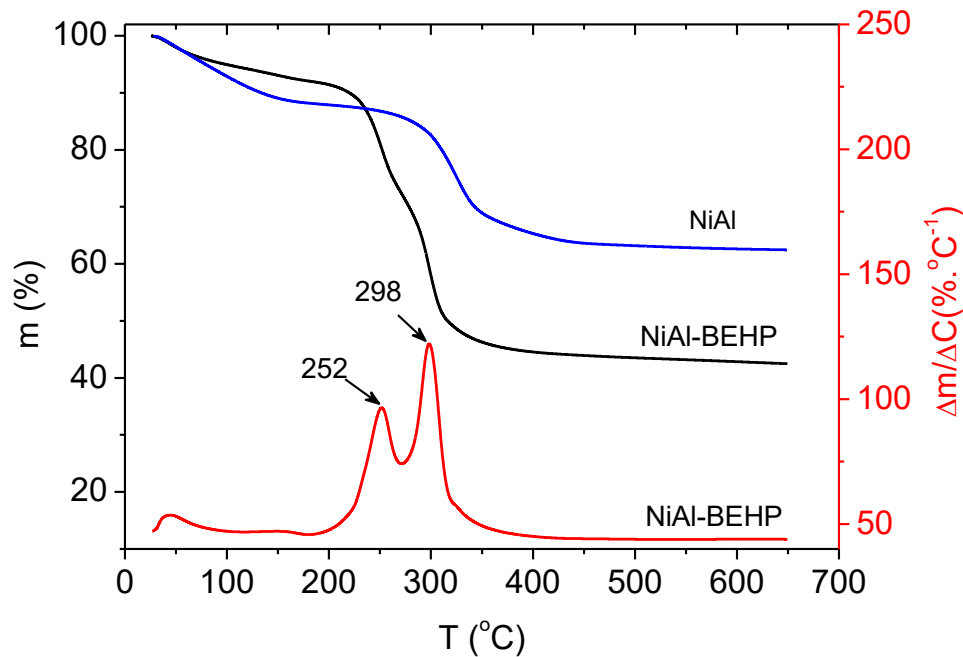


Figure 35 : Thermogrammes de NiAl-BEHP et NiAl et courbe dérivée de NiAl-BEHP (rouge)

La courbe présente trois pertes de masse. La première entre 25 °C et 150 °C, de l'ordre de 7,8 %, est associée à la perte de molécules d'eau physisorbées et intercalées. Cette perte d'eau est nettement moins importante que celle enregistrée sur le HDL (11,8 %). L'importante diminution de la quantité d'eau est certainement due à l'expulsion d'une proportion des nitrates hydratés de l'espace interfoliaire lors de l'intercalation du BEHP qui est très hydrophobe (Wypych et al., 2002 ; Dedzo et al., 2017). Deux pertes de masses consécutives se produisent entre 150 °C et 450 °C, et présentent des pics intenses et bien définis sur la courbe dérivée à 252 °C et à 298 °C. La première perte de masse est due à la perte du BEHP et la seconde à la déhydroxylation couplée à la décomposition des nitrates résiduels.

Malheureusement, à cause de la présence non négligeable des nitrates associés au matériau (Voir résultats de l'analyse IR de NiAl-BEHP) Il n'a pas été possible de déterminer sa formule chimique à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique.

III.1.4. Caractérisation électrochimique

Les anions compensateurs des HDL peuvent être échangés par d'autres espèces anioniques environnantes si certaines conditions minimales sont remplies (mobilité, taille, affinité pour l'espace interfoliaire). Cette propriété a été exploitée par de nombreux auteurs pour la séquestration d'espèces anioniques polluantes ou d'intérêt en vue d'un relargage contrôlé (Badreddine et al., 1999 ; Kopka et al., 1988 ; Millange et al., 2000). L'électrochimie est un outil très efficace pour mettre en évidence cette capacité d'échange anionique. L'anion complexe hexacyanoferrate $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est en général utilisée à cet effet comme sonde anionique, pour ses propriétés électrochimiques bien connues sur diverses électrodes de travaux. Il est par conséquent aisé de mettre en évidence d'éventuelles perturbations du signal associées au matériau caractérisé. L'électrode de carbone vitreux ayant été utilisée pour la caractérisation électrochimique des matériaux synthétisés, le comportement électrochimique des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sur ce support a été au préalable étudié.

III.1.4.1. Comportement électrochimique des ions hexacyanoferrate (III) sur ECV nu

La Figure 36 présente trois voltammogrammes cycliques consécutifs, enregistré à une vitesse de balayage de 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux (ECV) plongeant dans une solution de KCl 0,1 M contenant des ions hexacyanoferrate à la concentration 10^{-4} M.

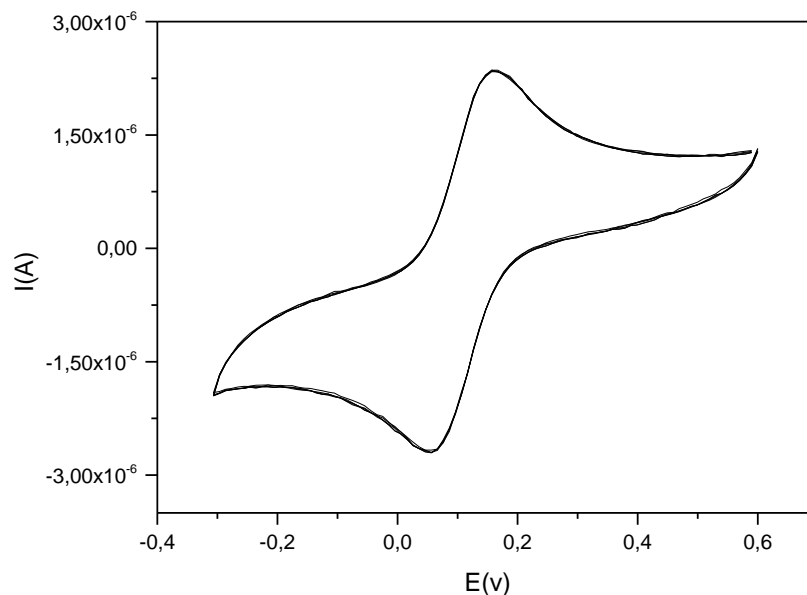


Figure 36 : Voltammogrammes cycliques d'une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-4} M dans NaCl 0,1 M. Signal enregistré entre -0,4 V et 0,7 V à 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux nue.

Le signal obtenu se présente sous la forme d'un système redox unique caractérisé par un pic en réduction ($E_{pR} = 0,060$ V et $I_{pR} = 2,43$ μ A) au balayage allé et un pic en oxydation ($E_{pO} = 0,158$ V et $I_{pO} = 2,35$ μ A) au balayage retour. Cette allure traduit la réduction des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ au balayage allé et l'oxydation de ces derniers pour régénérer les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ au balayage retour comme illustré à l'équation 7



Le rapport du courant de pic cathodique sur le courant de pic anodique (I_{pC}/I_{pA}) est proche de l'unité (1,03). Malgré la différence de potentiels de pics $\Delta E = 98$ mV supérieure aux 60 mV attendu pour un processus monoélectronique, le signal enregistré est en accord avec la transformation décrite à l'équation 7. Sur le carbone vitreux l'augmentation de la valeur de ΔE pour le système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a été rapporté par de nombreux auteurs et est associé aux imperfections de l'électrode (Tcheumi et al., 2010 ; Tonle et al., 2003 ; Njine et al., 2015).

D'autres part, après plusieurs balayages le signal demeure stable (variations négligeables des potentiels de pics et des intensités des signaux), traduisant une concentration constante des ions hexacyanoferrates à la surface de l'électrode durant l'enregistrement. Il n'y a donc pas accumulation de ces anions complexes à la surface de l'électrode de carbone vitreux nue.

Cette électrode a été par la suite recouverte par un film de matériau (NiAl, NiAl-DSS ou NiAl-BEHP) et des signaux voltampérométriques enregistrés lorsqu'elle est plongée au sein d'une solution électrolytique contenant les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10^{-4} M.

III.1.4.2. Comportement électrochimique des ions hexacyanoferrate (III) sur ECV/NiAl

La figure 37 présente une série de 100 voltamogrammes multicycliques enregistrés dans une solution d'ions hexacyanoferrate 10^{-4} M en milieu KCl 0,1 M sur une électrode de carbone vitreux recouverte par un film de NiAl.

Dès le premier cycle, il se forme un signal présentant un pic en réduction au balayage aller ($E_{pR} = 0,137$ V et $I_{pR} = -0,68$ μ A) et un pic en oxydation au balayage retour ($E_{pO} = 0,300$ V et $I_{pO} = 0,89$ μ A). Ce signal augmente rapidement en intensité avec le nombre de cycles, jusqu'à stabilisation autour du 50^e scan. Ce signal à stabilisation est alors environ 5 fois plus intense que celui enregistré dès le premier scan.

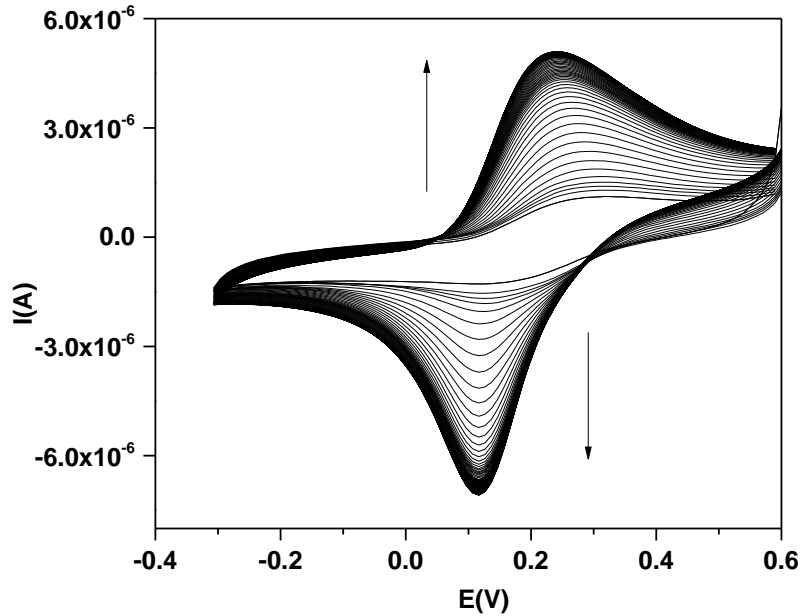


Figure 37 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-4} M$ dans $KCl 0.1 M$ enregistrés à $50 mV/s$ sur une électrode de carbone vitreux modifiée par NiAl.

La faible valeur des courants de pics lors du premier balayage est due à un effet de barrière provoqué par la présence du film non conducteur de Ni_3AlNO_3 sur l'électrode. Lorsque le nombre de balayage augmente, il y a une augmentation progressive des intensités des signaux. Ceci indique que les ions nitrates présents à l'espace interfoliaire sont progressivement remplacés par les ions hexacyanoferrate présents en solution. La saturation est la conséquence de l'équilibre atteint entre les anions présents au sein de l'espace interfoliaire et ceux en solution. D'autre part, ce signal à saturation est environ 2 fois plus intense que celui enregistré sur l'électrode de carbone vitreux non modifié. Ce qui confirme la capacité de NiAl à accumuler des anions par un mécanisme d'échange anionique. Ce résultat est en accord avec la présence des nitrates au sein de l'espace interfoliaire du HDL. En effet, il est bien connu que cet anion est facilement échangeable en solution aqueuse par de nombreuses espèces ioniques (Fernandez et al., 2006 ; Kang et Wang, 2013)

III.1.4.3. Comportement électrochimique des ions hexacyanoferrates (III) sur ECV/NiAl-BEHP

Lorsque l'électrode de carbone vitreux est modifiée par NiAl-BEHP, la série de voltammogrammes cycliques enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment est présentée à la Figure 38.

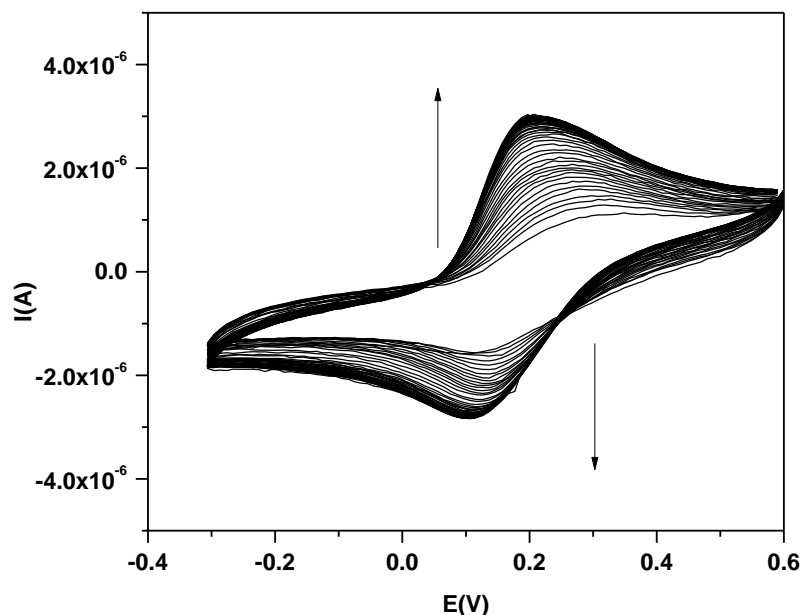


Figure 38 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-4} M$ dans $KCl 0.1 M$ enregistrés à $50 mV/s$ sur une électrode de carbone vitreux modifiée par $NiAl-BEHP$

Un comportement similaire à celui obtenu sur $ECV/NiAl$ est observé dans ce cas, avec cependant des intensités de courant plus faibles et une saturation du film plus rapide (après seulement 20 cycles). Le premier signal est 2 fois moins intense que celui enregistré à saturation. Néanmoins, ce signal à saturation bien que légèrement plus intense que celui enregistré sur ECV nue, demeure moins important que celui obtenu lorsque le capteur est modifié par le HDL non modifié.

Les courants de pics plus faibles s'expliquent par la diminution de la capacité d'échange anionique du HDL modifié par le BEHP. Ceci est la preuve que le BEHP s'intercale sous sa forme anionique et est très peu échangeable. L'accumulation observée est sans doute attribuable aux échanges des ions nitrates non déplacés au cours de l'intercalation du BEHP. La présence de ces ions nitrates résiduels a d'ailleurs été mise en évidence par les caractérisations par DRX et spectroscopie IR.

III.1.4.4. Comportement redox des ions hexacyanoferrate (III) sur $ECV/NiAl-DSS$

La figure 39 présente la série de voltammogrammes multicycliques enregistrée sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de $NiAl-DSS$ et plongeant dans une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en milieu $KCl 0,1 M$.

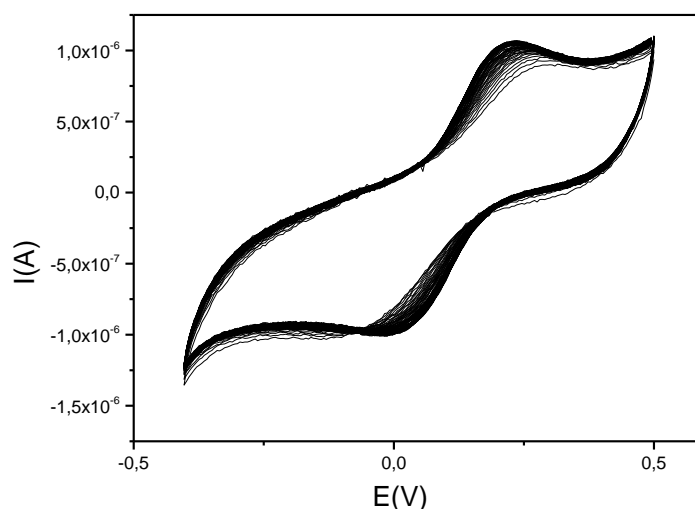


Figure 39 : Voltammogrammes multicycliques (100 cycles) d'une solution $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-4} M$ dans $KCl 0.1 M$ enregistrés à $50 mV/s$ sur une électrode de carbone vitreux modifiée par NiAl-DSS.

Le premier voltammogramme présente des pics en oxydation et en réduction peu intenses et mal définis. De plus, contrairement aux cas précédent, ΔE_p est très important (300 mV), et le signal n'augmente pas en intensité même après 100 cycles.

Tout se passe comme si l'effet de barrière du film demeure effectif car même après 100 cycles, le signal est environ 3 fois moins intense que celui enregistré sur ECV, indiquant qu'il n'y a pas accumulation de la sonde négative à l'espace interfoliaire de NiAl-DSS, contrairement aux films précédents. Ce résultat indique que les anions présents au sein de l'espace interfoliaire de NiAl-DSS ne sont pas échangeables par $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Indirectement, ce résultat confirme l'absence des ions nitrates associés à ce HDL obtenu par coprécipitation, déjà illustrée par les caractérisations par DRX et spectroscopie IR.

Pour une comparaison générale des caractérisations électrochimiques des matériaux, les voltammogrammes à l'équilibre enregistrés sur différentes électrodes ont été superposés à la Figure 40.

Cette superposition montre clairement que la présence du film de NiAl sur l'électrode de carbone vitreux augmente l'intensité du signal grâce à la grande capacité d'échange anionique des HDL. La présence d'anions organiques volumineux au sein de l'espace interfoliaire réduit notablement cette aptitude à accumuler les anions. En effet, il est bien connu que des anions organiques volumineux tels que le BEHP ou le DSS présentent une excellente affinité pour l'espace interfeuille des HDL (Costa et al., 2008 ; Patil et al., 2013). Cette affinité est comparable à celle des carbonates, réputés difficilement échangeables une fois intercalés entre

les feuillets des HDL (Yahaya et al., 2002). Cette diminution de l'intensité du signal à saturation est en rapport direct avec le pourcentage de substitution des nitrates. Ainsi, avec le BEHP qui ne présente qu'une substitution partielle, le signal à saturation est comparable à celui enregistré sur l'électrode non modifiée. Lorsque cette substitution est totale comme c'est le cas avec NiAl-DSS, le signal est quasiment inexistant. Les faibles signaux enregistrés seraient surtout dus aux imperfections du film (craquelures) à la surface de l'électrode (Dedzo et al., 2017 ; Xue et al., 2014).

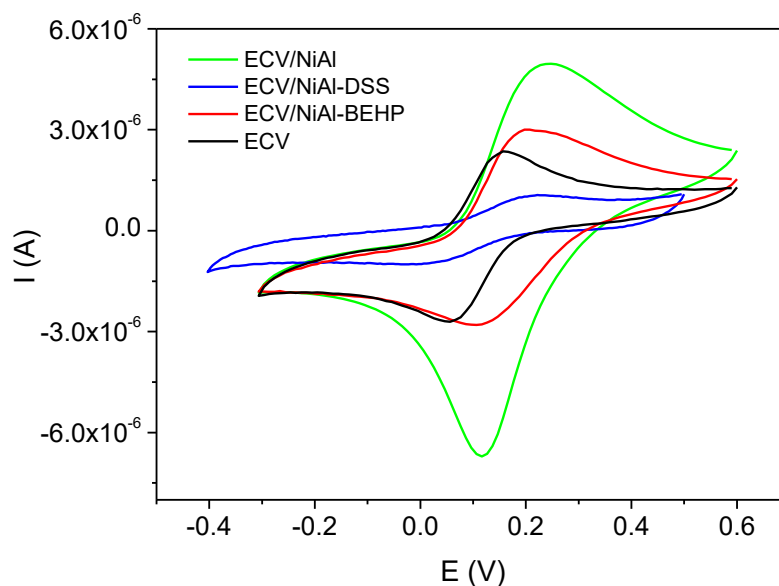


Figure 40 : Superposition des voltamogrammes à l'équilibre d'une solution $[Fe(CN)_6]^{3-} 10^{-4} M$ dans $KCl 0.1 M$ obtenus à $50 mV/s$ sur ECV et ECV modifiées

Les matériaux ainsi caractérisés ont été utilisés comme capteur électrochimique pour la détection de quelques pesticides. Nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus au cours de l'électroanalyse du fenuron en utilisant une électrode à pâte de carbone simple ou modifiée par le HDL fonctionnalisé par intercalation du DSS.

III.2. Etude du comportement électrochimique du fenuron

Dans cette partie, le caractère organophile de NiAl-DSS a été exploité pour la détection du fenuron en milieu aqueux sur une électrode à pâte de carbone. Le comportement électrochimique de ce composé sur une électrode à pâte de carbone simple (EPC) ou modifiée par le HDL natif (EPC/NiAl) a été au préalable étudié afin de mettre en exergue les potentielles modifications dues à la présence de NiAl-DSS au sein de la pâte de carbone. Une étude

préliminaire dans différentes solutions électrolytiques a permis d'identifier le tampon acétate 0,1 M comme milieu idéal pour l'électroanalyse de ce composé.

III.2.1. Electroanalyse du fenuron sur électrode à pâte de carbone non modifiée

La figure 41 présente les voltammogrammes multicycliques enregistrés sur EPC plongeant dans une solution de fenuron 50 μ M.

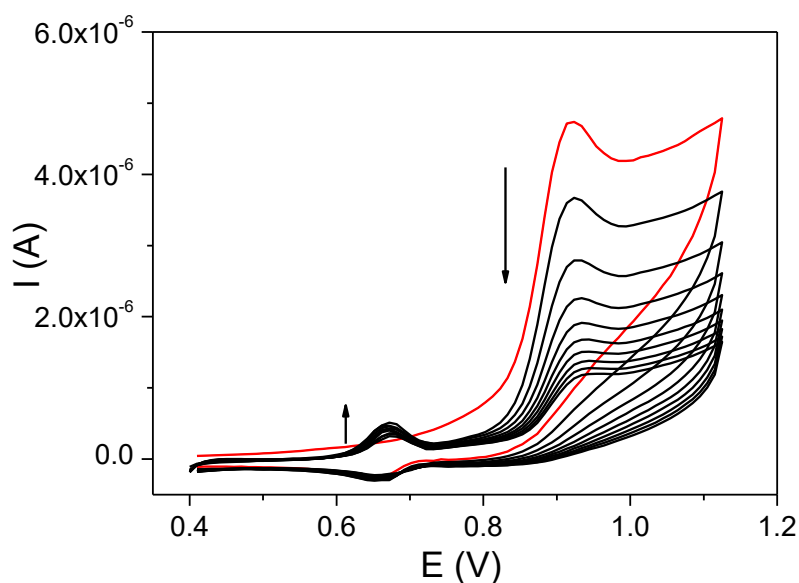


Figure 41 : Voltammogrammes multicycliques du fenuron $5 \cdot 10^{-5}$ M sur EPC dans une solution de tampon ammoniacal (TA) 0,1 M, pH 4,67 à une vitesse de 50 mV/s

Lors du premier cycle (Voltammogramme en rouge), un pic d'oxydation intense se forme au balayage allé à 0,92 V. Lorsque le balayage de potentiel est inversé, un pic de réduction beaucoup moins intense est observé à 0,66 V. Lors des cycles suivants, le pic en oxydation devient de moins en moins intense tandis qu'un système beaucoup plus stable et caractérisé par un pic en oxydation (0,67 V) et un pic en réduction (0,66 V) se forme à des potentiels plus cathodiques.

Les voltammogrammes enregistrés sont similaires à ceux obtenus dans la littérature lors de l'électroanalyse de l'isoproturon et du diuron, deux pesticides de la famille des phénylurées dont fait partie le fenuron (Manisankar et al., 2002 ; Mani et al., 2015 ; Manisankar et al., 2005). La Figure 42 met en exergue les principales similitudes structurales entre ces trois composés.

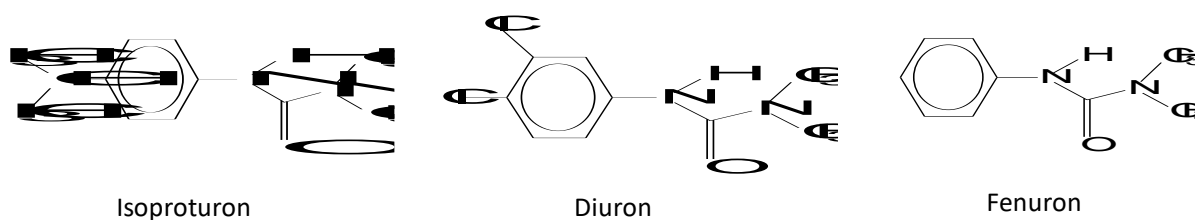


Figure 42 : Structures chimiques de l'isoproturon, du fenuron et du diuron

Une telle similitude des signaux voltampérométrique suggère que ces trois substances présentent un mécanisme d'oxydation similaire (Manisankar et al., 2005). Malheureusement, les auteurs ayant travaillé sur ces molécules proposent des mécanismes très différents. Manisankar et al. proposent une oxydation accompagnée de la dégradation de la molécule d'isoproturon tandis que Mani et al. proposent un mécanisme conduisant à la formation d'un dimère (Figure 43)

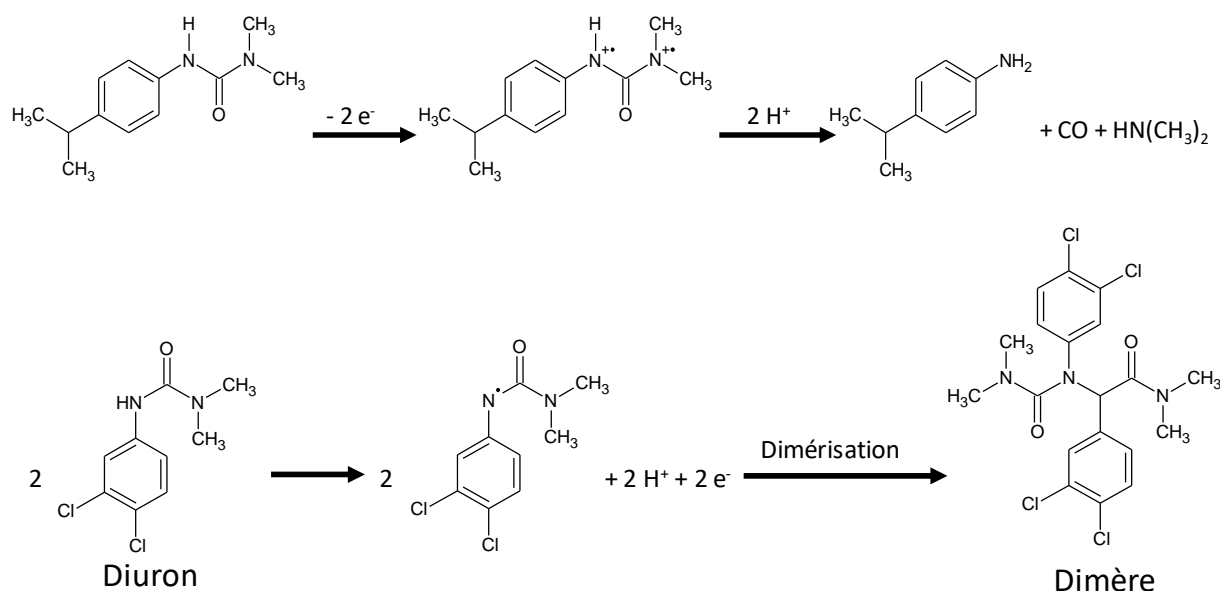
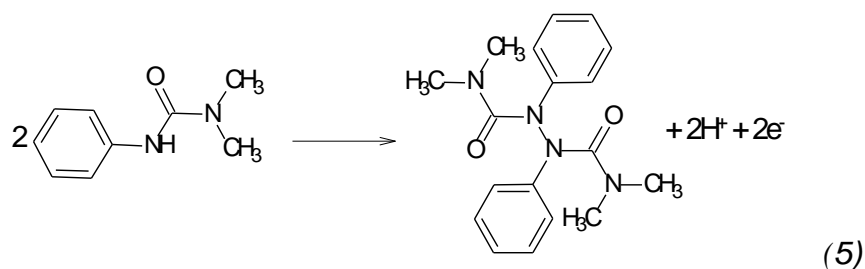


Figure 43 : Mécanismes d'oxydation du diuron et de l'isoproturon (Adaptés de Manisankar et al. 2005 et Mani et al. 2015)

De l'analyse de ces équations, c'est le mécanisme proposé par Mani et al. qui semble plus plausible, les espèces chargées n'étant pas convenablement équilibrées sur l'équation proposée par Manisankar et al. Par conséquent, nous proposons une équation d'oxydation du fenuron adaptée de celle proposée par Mani et al. (Equation 5)



Cette équation n'explique pas la présence du système centré autour 0,66 V. Ce dernier serait dû à la présence de fonctions quinoniques générées sur les noyaux aromatiques après la première oxydation du fenuron. Ces types de réactions électrochimiques de substitution sur les noyaux aromatiques sont fréquents lors de l'électroanalyse de composés aromatiques tels que les phénols (Safavi et al., 2007 ; Dedzo and Detellier, 2014). Ces fonctions présentent des systèmes redox rapides et stables comme ceux observés sur les signaux du fenuron.

Des investigations supplémentaires demeurent néanmoins nécessaires pour confirmer la formation de cette classe de composés de substitution.

III.2.2. Analyse du fenuron sur électrode à pâte de carbone modifiée

Une série de manipulation a été réalisée afin d'étudier le comportement électrochimique du fenuron sur des électrodes à pâte de carbone modifiées par NiAl et NiAl-DSS. Un pourcentage de modifiant de 5% a été utilisé pour cette série de manipulations. Dix voltammogrammes cycliques consécutifs ont été enregistrés sur EPC/NiAl et EPC/NiAl-DSS plongeant dans un mélange tampon acétate 0,1 M (pH 4,67) et fenuron 50 μ M. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 44.

Les voltammogrammes enregistrés présentent une allure très similaire à celle obtenue sur EPC. Un pic d'oxydation autour de 0,95 V et un système réversible autour de 0,65 V qui ne se forme qu'après l'oxydation du fenuron. Le mécanisme d'oxydation du pesticide est donc le même sur chacune des électrodes. Quelques observations importantes sont cependant à signaler :

- Sur EPC/NiAl, à partir du second balayage il se forme un épaulement en réduction à 0,98 V dont l'intensité augmente progressivement avec le nombre de cycle. Ce signal pourrait être attribuable à la réduction d'un produit de dégradation du fenuron ;
- Sur EPC/NiAl-DSS, le second système se déplace d'environ 60 mV vers des potentiels plus réducteurs ;

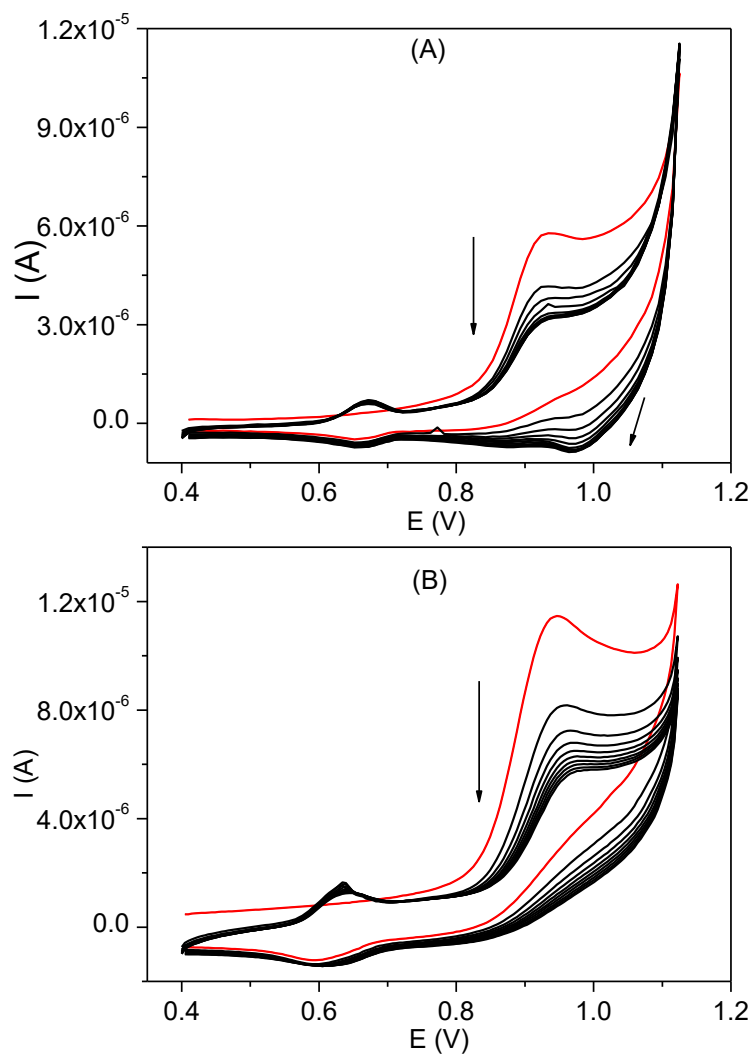


Figure 44 : Voltammogrammes multicycliques du fénuron $5.10^{-5} M$ enregistrés à $50 mV s^{-1}$ en milieu tampon acétate $0,1 mol L^{-1}$, $pH 4,67$ sur (A) : EPC/NiAl et (B) : EPC/NiAl-DSS.

En superposant les premiers cycles enregistrés sur les trois électrodes, on constate que le pic d'oxydation du fénuron est au moins deux fois plus intense sur EPC/NiAl-DSS comparé à EPC/NiAl et 2,7 fois plus intense comparé à EPC. D'autre part, les potentiels de pics se déplacent vers des valeurs anodiques sur les électrodes modifiées.

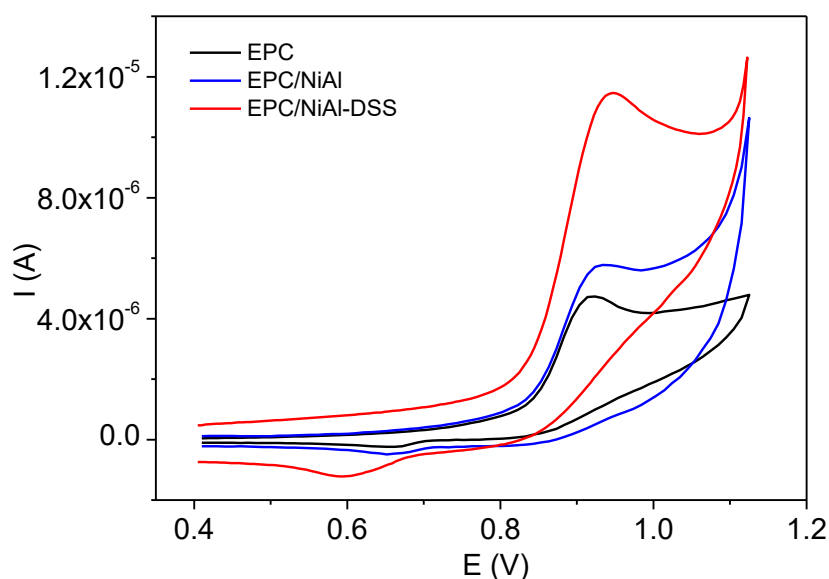


Figure 45 : Superposition des premiers voltammogrammes cycliques du fénuron $5.10^{-5} M$ enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 4,67$ sur EPC, EPC/NiAl et EPC/NiAl-DSS.

Le gain en intensité de signal observé sur EPC/NiAl-DSS est attribuable à la présence du tensioactif qui accroît le caractère organophile de la pâte de carbone, favorisant ainsi l'accumulation du fénuron à la surface de l'électrode. C'est cette électrode qui a été utilisée pour la suite des travaux.

III.2.3. Influence de la vitesse de balayage sur EPC/NiAl-DSS

En voltammétrie cyclique, l'étude de l'influence de la vitesse de balayage permet de mettre en évidence le rôle joué par la diffusion au cours de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode. La Figure 46 présente les premiers voltammogrammes enregistrés sur EPC/NiAl-DSS plongeant dans une solution de fénuron $50 \mu\text{M}$ pour des vitesses de balayage comprises entre 10 mV/s et 100 mV/s .

Sur la Figure 46 (B), il ressort que les signaux augmentent en intensité lorsque la vitesse de balayage devient importante. Cette croissance est associée au gradient de concentration du fénuron vers la surface de l'électrode qui augmente avec la vitesse de balayage. Un tel comportement est habituellement rencontré lorsque l'analyse est effectuée dans des conditions stationnaires avec un analyte dissout en solution.

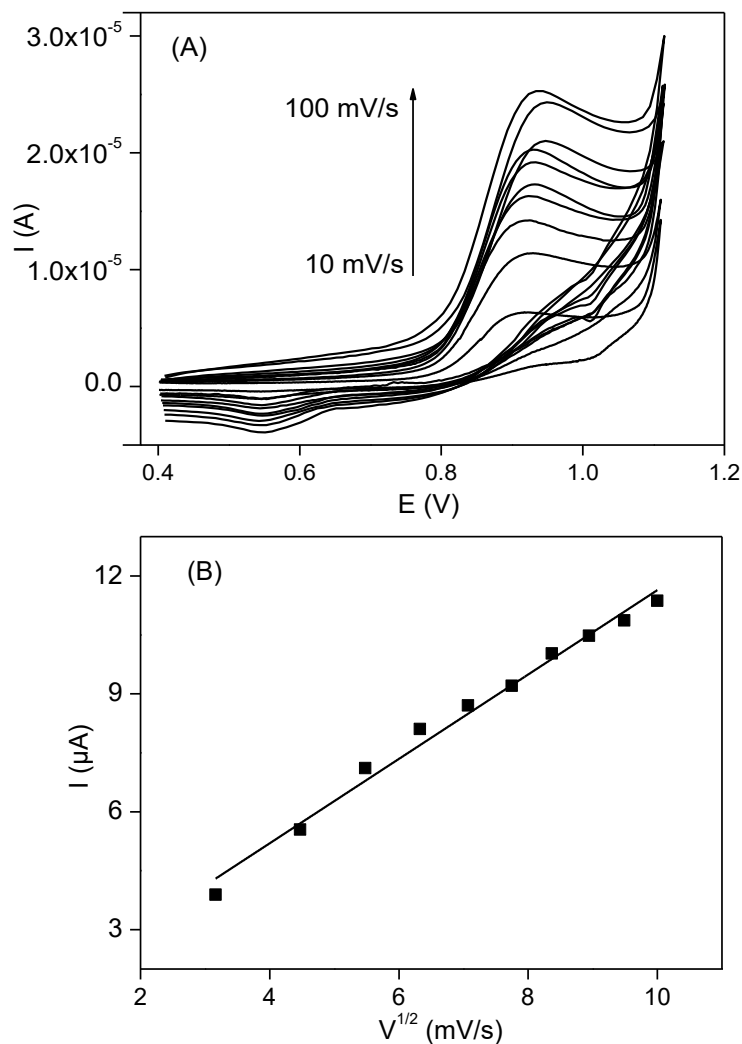


Figure 46 : (A) : Influence de la vitesse de balayage sur le signal électrochimique du fénuron 5.10^{-5} M. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur EPC/NiAl-DSS. (B) : Variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Afin d'élucider le rôle joué par la diffusion lors du processus électrochimique, les données expérimentales ont été appliquées à l'équation de Randel Sevcick (Equation 6). Cette équation établit une relation entre le courant de pic, la concentration de l'espèce étudiée et quelques paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter la mobilité de cette dernière en solution.

$$I_p = 268,6n^{3/2}Av^{1/2}C_eD^{1/2} \quad (6)$$

Où v (V/s) est la vitesse de balayage, n le nombre de moles d'électrons échangés par mole de substance, A (cm^2) la surface de l'électrode, C_e (mol.cm^{-3}) la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode et D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'espèce.

A la Figure 46 (A), est représentée la variation des courants de pics d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les points suivent une tendance linéaire avec un

coefficient de détermination (R^2) de 0,99. Une telle allure est la preuve que la réaction électrochimique considérée est limitée par la diffusion du fénuron de la solution vers la surface de l'électrode. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature lors de l'électroanalyse de l'isoproturon et du diuron sur diverses électrodes (**Manisankar et al., 2002 ; Mani et al., 2015**).

L'électrode à pâte de carbone modifiée par NiAl-DSS a été par la suite utilisée pour l'analyse quantitative du fénuron. Avant cette utilisation pratique, quelques conditions expérimentales ont été optimisées.

III.2.5. Optimisation des paramètres de détection du fénuron

Deux paramètres expérimentaux essentiels ont été étudiés afin d'identifier les conditions les plus appropriées pour l'utilisation de EPC/NiAl-DSS pour la détection du fénuron. Il s'agit du pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone et du pH de la solution électrolytique.

III.2.5.1. Influence de la quantité de NiAl-DSS dans la pâte de carbone

L'effet de la teneur du matériau dans la pâte sur le signal électrochimique du fénuron a été étudié pour des valeurs comprises entre 1% et 5%. Lors de la préparation de ces électrodes, le pourcentage de liant est maintenu constant (30%) tandis que le graphite ((70-x) %) et le modifiants sont variés (x%, avec x = 1, 2, 3 et 5). La Figure 47 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés et la variation des courants de pics en fonction de la quantité de modifiants au sein de la pâte de carbone.

A l'examen de cette figure, il ressort que l'intensité du courant de pic croît avec le pourcentage de NiAl-DSS dans la pâte jusqu'à une valeur maximale de 2%. Par la suite le courant d'oxydation du fénuron diminue avec l'accroissement du pourcentage de modifiant.

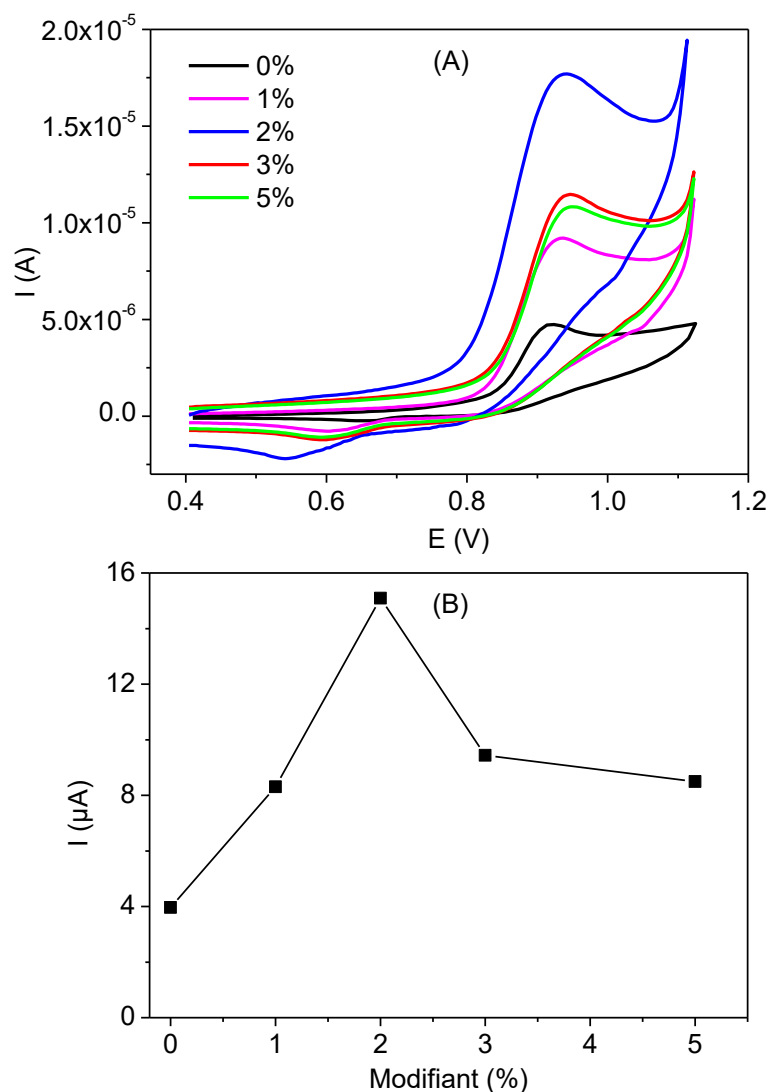


Figure 47 : (A) : Influence du pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone sur le signal électrochimique du fenuron 5.10^{-5} M. Voltammogrammes enregistrés à 50 mV s^{-1} en milieu tampon acétate $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,67 sur EPC/NiAl-DSS. (B) : Variation du courant de pic en fonction du pourcentage de modifiant dans la pâte de carbone.

La présence du modifiant augmente l'affinité entre la pâte de carbone et le fenuron, ce qui accroît la proportion de fenuron à la surface de l'électrode. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, la présence du modifiant réduit également de manière significative la conductivité électrique de la pâte. Par conséquent une diminution de l'intensité du courant est observée malgré l'abondance du fenuron à la surface de l'électrode. C'est ce phénomène qui serait à l'origine de la diminution brusque du courant d'oxydation du pesticide pour des pourcentages de modifiants supérieurs à 2%. Dans la suite des travaux, un pourcentage de modifiant de 2% a été adopté.

III.2.5.2. Effet du pH du milieu de détection

La transformation électrochimique du fenuron à l'électrode s'accompagne d'un échange de proton, preuve que l'acidité du milieu de détection est un paramètre expérimental important qu'il convient d'optimiser. En pratique, des signaux voltammétriques du fenuron ont été enregistrés sur EPC/NiAl-DSS pour différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. Pour cette série de manipulations, la voltammétrie différentielle impulsionnelle a été utilisée comme technique d'analyse surtout à cause de sa sensibilité comparée à la voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 48.

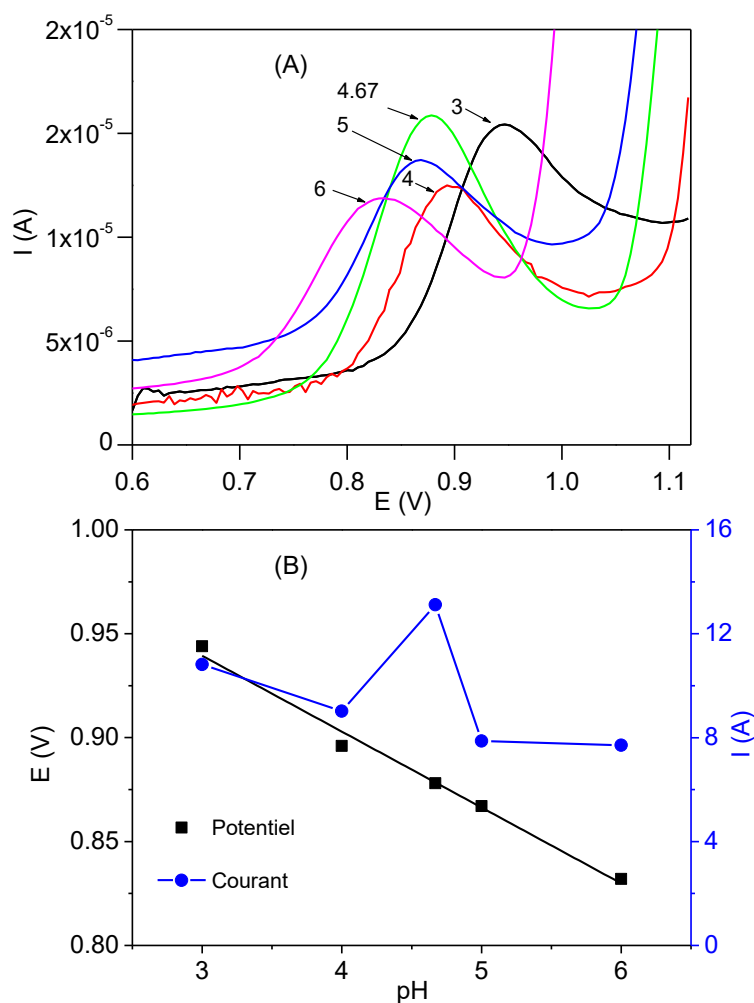


Figure 48 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du fenuron $5 \cdot 10^{-5}$ M sur EPC/NiAl-DSS. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.

L'analyse de la Figure 48 (A) révèle que dans l'ensemble, les voltammogrammes sont bien définis dans le domaine de pH étudié. D'autre part, les potentiels de pics se déplacent vers des valeurs cathodiques lorsque la solution est basifiée, preuve que l'oxydation électrochimique du

fenuron est de plus en plus favorable pour des pH alcalins. Cette tendance est en accord avec l'équation proposée qui indique une production de protons lors de l'oxydation du fenuron. En traçant la variation des potentiels de pics en fonction du pH de la solution, il ressort que les points expérimentaux suivent une allure linéaire ($R^2 = 0,98$). La pente de cette droite vaut 0,037 V/pH, valeur très éloignée des 0,059 V/pH attendue au regard de l'équation proposée. En effet, d'après l'équation de Nernst, à 25 °C, la valeur de la pente est donnée par l'Équation 7

$$P = (m/n) \times 0,059 \quad (7)$$

Où m et n représentent respectivement les nombre de moles protons et d'électrons échangés par mole de substance considérée.

La valeur obtenue dans ce cas indique que le nombre d'électrons est supérieur au nombre de moles de proton. La transformation électrochimique est donc plus complexe que celle décrite par l'équation proposée. Des investigations supplémentaires sont encore nécessaires pour élucider le mécanisme de cette transformation.

Les courants de pics ont également été représentés en fonction du pH de la solution électrolytique (Figure 48 (B)). Dans la plage de pH étudiée, le courant varie très peu à l'exception de la valeur 4,67 qui présente le courant le plus important. Cette tendance peut s'expliquer par la stabilité du HDL dans ce domaine de pH. Dans la suite des travaux, le pH 4,67 a été utilisé comme pH optimal.

III.2.6. Influence de la concentration

III.2.6.1. Détection du fenuron dans l'eau déionisée

Dans les conditions optimales définies (2% de modifiant et pH de la solution électrolytique de 4,67), une série de voltammogrammes a été enregistrée en variant la concentration en fenuron entre 0,5 μ M et 5 μ M. La Figure 49 présente la variation des courants de pics mesurés en fonction de la concentration de pesticide dans la solution électrolytique.

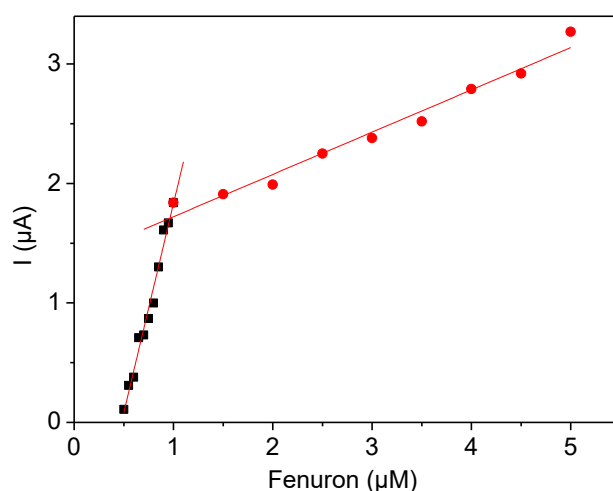


Figure 49 : Variation du courant de pic d'oxydation du fenuron en fonction de la concentration de l'analyte en solution (entre 0,5 μM et 5 μM). Les carrés représentent le domaine 0,5 μM – 1 μM et les cercles le domaine 1 μM – 5 μM.

De l'analyse de cette figure, il ressort que les points expérimentaux suivent deux tendances linéaires distinctes. La première est comprise entre 0,5 μM et 1 μM et la seconde entre 1 μM et 5 μM. Les équations et les coefficients de détermination de ces droites sont regroupés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII : Domaines de linéarité, équations des droites de calibration et limites de détection obtenues lors de la quantification du fenuron sur EPC/NiAl-DSS

Domaine de linéarité	Equation	R ²	Sensibilité (μA/μM)	Limite de détection (LD) (nM)
0,5 μM - 1 μM	$I = 3,50 C - 1,67$	0,98	3,50	1,8
1 μM - 5 μM	$I = 0,35 C - 1,37$	0,97	0,35	17,6

À basse concentration, la sensibilité du capteur est dix fois plus importante. Un tel comportement est dû à la saturation de l'électrode à partir d'un seuil de concentration. Un tel comportement est habituellement rencontré sur les capteurs électrochimiques modifiés par des matériaux adsorbants (Scavetta et al., 2008) Des limites de détection ont été par la suite déterminées à partir de ces sensibilités sur la base d'un rapport signal/bruit de fond égal à 3. Les valeurs obtenues confinées dans le Tableau IX indiquent que le capteur est capable de détecter le fenuron à partir de 1,8 nM. Ce résultat est meilleur que ceux répertoriés dans la littérature sur différentes électrodes et suggère que EPC/NiAl-DSS peut servir à l'électroanalyse du fenuron dans des milieux très dilués.

Tableau IX : Performances de quelques capteurs de la littérature utilisés pour la détection du fénuron

Électrodes	Modifiant	DL (nM)	Référence
EPC	Aucun	3800	Chicharro et al 2004
ECV	Graphène oxyde et nanotubes de carbone	1,2	Mani et al 2015
EPC	HDL-DSS	17,6	Ce travail

III.2.6.2. Détection du fénuron dans un milieu réel

Dans l'environnement, le fénuron se retrouve en présence de multiples espèces chimiques susceptibles d'affecter sa détermination électrochimique. La stratégie mise sur pied pour la quantification de ce pesticide a été appliquée lorsque le fénuron est présent dans une eau de rivière. En pratique l'eau de rivière est utilisée pour la préparation de la solution électrolytique et des quantités connues de fénuron y sont ajoutées.

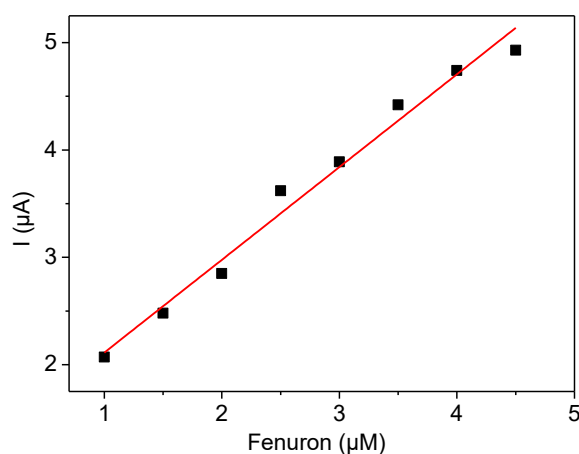


Figure 50 : Variation du courant de pic d'oxydation du fénuron en fonction de la concentration de l'analyte en solution (entre 1 µM et 4,5 µM). Les signaux ont été enregistrés dans une eau de rivière en milieu tampon acétate 0,1 M à pH 4,56.

Le domaine de concentration exploré est compris entre 1 µM et 4,5 µM. À des concentrations plus faibles, bien que des signaux aient été obtenus, ils présentaient une mauvaise reproductibilité, du fait certainement de la présence d'espèces interférentes qui empêchent l'accumulation harmonieuse du pesticide à la surface de l'électrode. À partir de 1 µM, ce phénomène bien que présent, influence peu la reproductibilité des signaux. En effet, le tracé de la variation du courant de pic en fonction de la concentration du pesticide présente une linéarité appréciable ($R^2 = 0,98$).

La sensibilité enregistrée de 0,86 µA/µM est moins importante que celle obtenue dans la solution synthétique préparée dans de l'eau déionisée (3,50 µA/µM). Cette baisse de la sensibilité confirme la présence d'espèces interférentes au sein de l'eau de rivière qui réduisent

la sensibilité du capteur. Cette diminution est certainement liée à la compétition entre les espèces interférentes et le pesticide pour les mêmes sites d'adsorption à la surface de l'électrode. Cependant, malgré cette baisse de performances, le capteur demeure suffisamment précis. De plus, la limite de détection obtenue à partir du rapport $S/N = 3$ vaut 17,8 nM, valeur inférieure à la limite permise des pesticides dans les eaux de surface. Le capteur peut donc être utilisé pour la quantification du pesticide dans les eaux courantes.

La partie suivante traite de l'électroanalyse du méthylparathion, un pesticide de la famille des organophosphorés.

III.3. Etude du comportement électrochimique du méthylparathion

Le HDL modifié obtenu par intercalation du BEHP a été appliqué à la détection du MP en solution aqueuse. Comme précédemment, une série d'expériences a été réalisée avant la quantification proprement dite. Il s'agit de l'étude du comportement électrochimique de ce pesticide sur carbone vitreux nu ou modifié par le HDL non modifié.

III.3.1. Comportement électrochimique du méthylparathion sur électrode de carbone vitreux

Lors de l'étude du comportement électrochimique du méthylparathion sur électrode de carbone vitreux, une série de voltammogrammes cyclique a été enregistrée dans une solution de pesticide 50 μM (Figure 51).

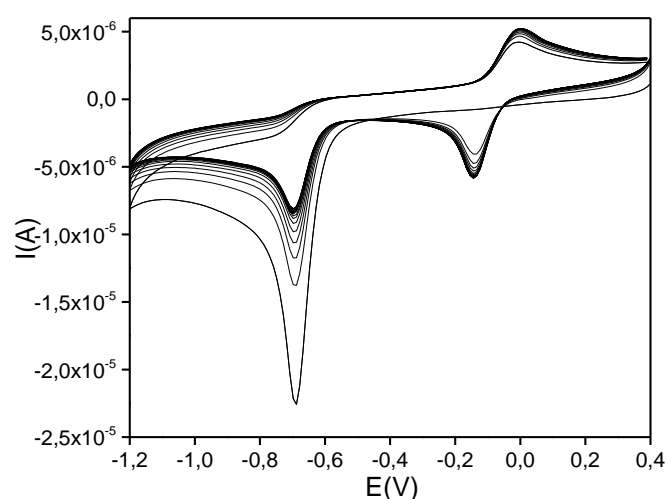
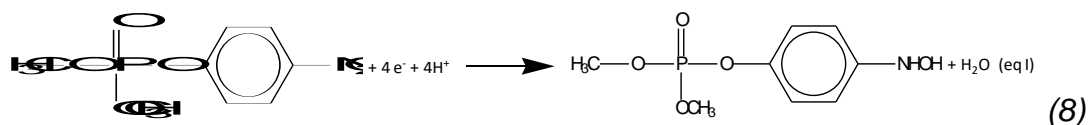


Figure 51 : Voltammogrammes multicycliques du méthylparathion (MP) 5.10^{-5} M dans une solution de tampon phosphate 0,1 M, pH 6,8, sur ECV à la vitesse de balayage de 50 mV/s

Lors du premier balayage un pic intense caractérisé par un potentiel de pic de -0,69 V est enregistré. Ce signal correspond à la réduction irréversible du groupe nitro du MP en groupe hydroxylamine (-NHOH), selon l'équation 8. (Jeyapragasam et al.,2013 ; Sbai et al.,2007). Ce pic est d'ailleurs fréquemment rencontré lors de l'électroanalyse des composés nitroaromatiques (Du et al., 2008).



Au balayage retour, le signal d'oxydation enregistré à -0,012 V est associé à l'oxydation du groupe hydroxylamine en groupe nitroso (-NO) selon l'équation 8 (Huang et al., 2010 ; Heineman et al., 1982 ; Zen et al., 1999) Lors du second balayage le pic à -0,143 V enregistré est associé au groupe nitroso qui se réduit en hydroxylamine (Eq.9) (Huang et al., 2010 ; Kumaravel et Chandrasekaran., 2010).



Si l'intensité du système mettant en jeu les groupes -NO/-NHOH reste quasiment invariable avec le nombre de balayages, l'intensité du pic de réduction du groupe nitro à -0,690V diminue rapidement. Cette chute de courant habituellement rencontrée lors de l'électroanalyse de composés nitroaromatiques est généralement associée à la diminution de la surface active de l'électrode, occasionnée par l'adsorption des produits de réduction du MP (Tcheumi et al., 2010 ; Jevapragasam et al., 2013 ; Zhao et al., 2013 ; Pan et al., 2011 ; Liu et Lin., 2005) L'absence d'un pic retour associé à ce signal peut également contribuer à cette diminution. En effet, l'électroanalyse étant effectuée en régime stationnaire, la concentration du MP au voisinage de la surface de l'électrode diminue au fil des balayages à cause de la réduction irréversible du MP.

III.3.2. Comportement électrochimique du signal du méthylparathion sur électrode à film de HDL

Le comportement électrochimique du MP a également été étudié sur les électrodes modifiées par le HDL non modifié (ECV/NiAl) puis modifié (ECV/NiAl-BEHP) dans des conditions expérimentales similaires. La Figure 52 présente les voltammogrammes multicycliques enregistrés.

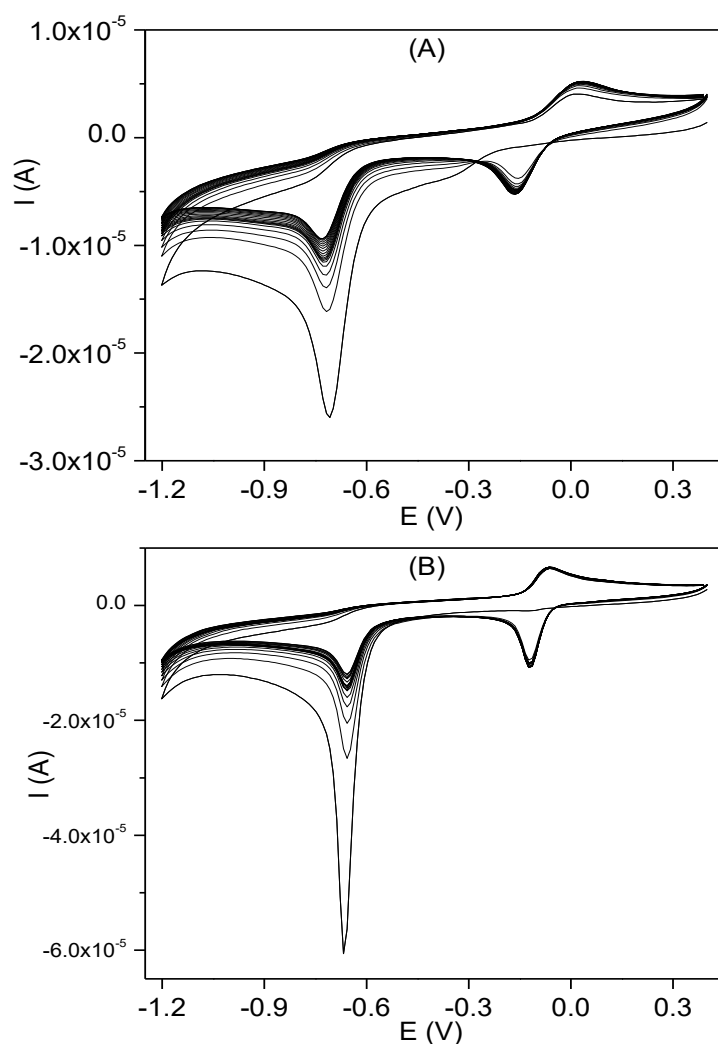


Figure 52 : Voltammogrammes multicycliques d'une solution de MP 5.10^{-5} M en milieu TP 0,1 M, pH 6,8. (A) : sur ECV/NiAl et (B) : sur ECV/NiAl-BEHP. Vitesse de balayage de 50 mV/s

Les signaux enregistrés présentent des allures similaires à celles obtenues sur ECV. La réduction du groupe $-NO_2$ en $-NHOH$ est intense et irréversible tandis que l'oxydation du $-NHOH$ en $-NO$ est réversible. Ce dernier système présente cependant quelques différences de comportement d'une électrode à l'autre. En effet, les valeurs des différences de potentiel de pics (ΔE_p) varient fortement. Des valeurs de 140 mV, 190 mV et 58 mV ont été enregistrées sur ECV, ECV/NiAl et ECV/NiAl-BEHP respectivement. Pour une même réaction électrochimique, la valeur de ΔE_p est un indicateur de la cinétique de la réaction d'électrode. Lorsque l'électrode est modifiée par NiAl-BEHP, ΔE_p est au moins deux fois plus faible comparé aux autres électrodes. Ceci est la preuve que la transformation électrochimique mettant en jeu ce système est particulièrement rapide sur ECV/NiAl-BEHP. La présence du BEHP qui

accroît le caractère organophile de la surface de l'électrode de travail est certainement à l'origine de ce phénomène. (Fan et al., 2008 ; Huang et al., 2010)

Afin de mieux apprécier les modifications induites sur le signal électrochimique du MP en présence ou en absence de modifiants, les premiers et les seconds cycles ont été superposés à la Figure 53.

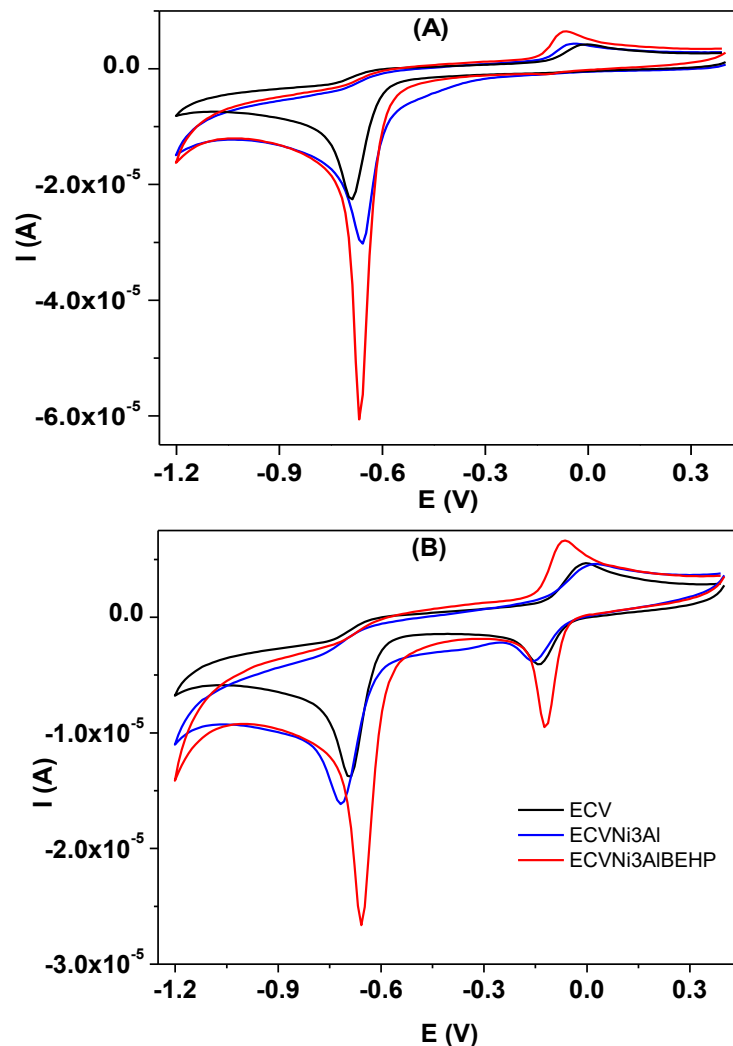


Figure 53 : Superposition des premiers balayages du MP $5.10^{-5} M$ en milieu TP $0,1 M$, pH $6,8$ obtenus sur (a) ECV, (b) ECV/ Ni_3AlNO_3 et (c) ECV/ $NiAl-BEHP$. Vitesse de balayage de $50 mV/s$

De l'analyse de la figure présentant les premiers cycles, il ressort que le voltammogramme enregistré sur ECV/ $NiAl$, bien que plus intense que celui obtenu sur ECV, demeure peu prononcé comparé à celui de ECV/ $NiAl-BEHP$. En effet, les courants de pics obtenus sur ECV/ $NiAl-BEHP$ sont pratiquement deux fois plus intenses que sur les deux autres électrodes. On note également que la présence du film sur l'électrode, déplace le potentiel de pic de

réduction du groupe nitro vers des valeurs moins cathodiques (de -690 mV pour ECV à -666 mV pour les électrodes modifiées, soit une différence de 24 mV). Ce déplacement de potentiel combiné au gain important en courant permet de conclure que la présence du NiAl-BEHP facilite l'électroanalyse du MP (Nguelo et al., 2017). Cet effet bénéfique est également mieux apprécié sur les seconds cycles (Figure 54 (B)). Le système réversible est plus intense, mieux défini et plus rapide sur ECV/NiAl-BEHP comparé aux deux autres électrodes.

Au regard des performances enregistrées, dans la suite des travaux, nous nous sommes exclusivement intéressés à l'électrode modifiée par NiAl-BEHP.

III.3.4. Influence de la vitesse de balayage

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique permet d'apprécier la contribution de la diffusion de l'espèce électroactive sur le mécanisme de la réaction. La Figure 54 présente les premiers voltammogrammes enregistrés dans une solution de MP 5 μ M pour des vitesses de balayage comprises entre 10 mV/s et 200 mV/s.

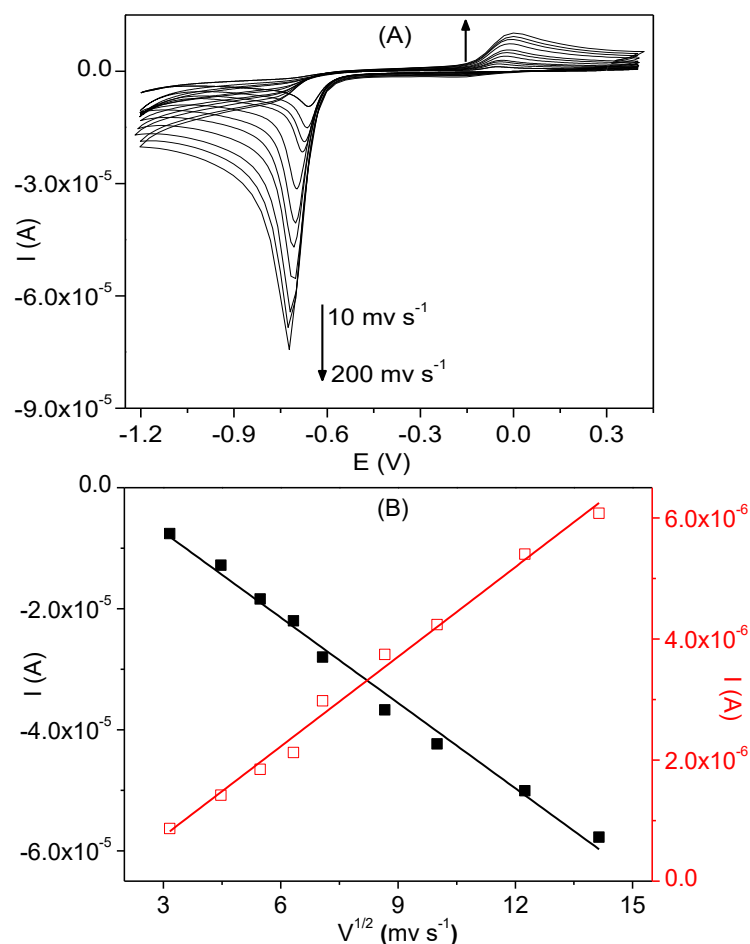


Figure 54 : (A) : Voltammogrammes cycliques d'une solution de tampon phosphate $0,1 \text{ M}$ contenant MP 5.10^{-5} M , à des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s . B : tracé du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour des vitesses allant de 10 à 200 mV/s . pour les systèmes nitro et nitroso.

L'allure des voltammogrammes demeure la même quelle que soit la vitesse de balayage. De plus, les courants de pics croissent au fur et à mesure que la vitesse de balayage est augmentée. Cette tendance attendue est la conséquence de l'accroissement du gradient de concentration du MP vers la surface de l'électrode lorsque la vitesse de balayage augmente.

Les données expérimentales enregistrées ont été appliquées à la relation de Randel Sevcick (Eq. 6) qui établit une corrélation entre les courants de pic, la concentration et des paramètres associés à la diffusion de l'analyte. Pour y parvenir, les courants de pics ont été représentés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 54 (B)). Les tendances obtenues sont des droites présentant des coefficients de détermination proches de l'unité. Ces équations sont représentées aux équations 10 et 11 pour la réduction du groupe $-\text{NO}_2$ et l'oxydation du groupe $-\text{HNOH}$ respectivement.

$$I = -4,17. 10^{-6} V^{\frac{1}{2}} + 3,22. 10^{-6} \quad (10)$$

$$I = 4,49. 10^{-6} V^{\frac{1}{2}} - 4,39. 10^{-7} \quad (11)$$

Ces allures sont la preuve que le transfert d'électrons consécutif à la réaction du MP est gouverné par la diffusion de l'analyte de la solution vers la surface de l'électrode. (**Du et al., 2008**)

D'autre part, les potentiels de pics des différents systèmes augmentent avec la vitesse de balayage. D'après certains auteurs, un tel comportement est la preuve que l'adsorption du MP à la surface de l'électrode joue un rôle important dans le processus électrochimique.

III.3.5. Reproductibilité du signal

La capacité d'un capteur à donner des mesures comparables dans des conditions expérimentales identiques représente l'une de ses qualités essentielles recherchées. Dans ce cas, nous avons étudié la reproductibilité du signal du MP 5 μ M sur ECV/NiAl-BEHP. Pour des raisons de sensibilité, nous avons utilisé la technique de voltammétrie différentielle impulsionnelle pour enregistrer les signaux. La reproductibilité des signaux de réduction des groupes $-\text{NO}_2$ et $-\text{NO}$ a été étudiée.

II.3.5.1. Reproductibilité du signal de réduction du groupe $-\text{NO}_2$

Une série de 10 signaux a été enregistrée en réduction entre -0,4 V et -1,2 V sur ECV/NiAl-BEHP plongeant dans une solution de tampon phosphate pH 6,8 contenant du MP 5 μ M. Avant l'enregistrement d'un signal, la solution électrolytique est agitée afin de renouveler la composition de la solution au voisinage de la surface de l'électrode. Les voltammogrammes obtenus sont représentés à la Figure 55.

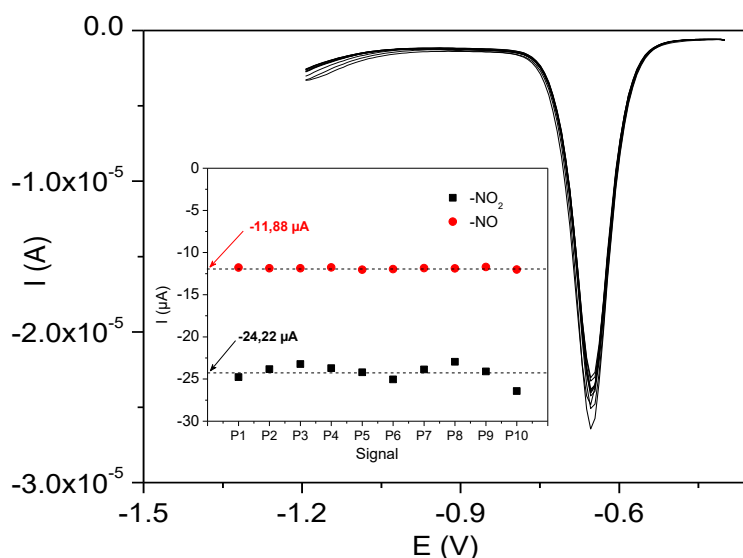


Figure 55 : *Reproductibilité des signaux de réduction des groupes $-NO_2$. Série de 10 signaux enregistrés par voltammétrie différentielle impulsionnelle (DPV) sur ECV/NiAl-BEHP, pH 6,8, MP 5 μM*

Les signaux présentent les mêmes potentiels de pics bien la variation des intensités soit notable. Pour une meilleure appréciation de la variation des courants de pics, les courants de pics consécutifs ont été représentés en Inset. Ils sont très voisins de la valeur moyenne ($-23,38 \mu A$) avec une variation moyenne de l'ordre de 3,09%. Une telle variation est négligeable en comparaison de celle obtenue avec l'électrode non modifiée (Au cours de nos manipulations préliminaires, nous avons obtenu une variation supérieure à 10%), ce qui confirme l'apport positif du HDL modifié sur les performances du capteur.

Cependant, pour des mesures très précises, une variation de 3,09% peut se révéler insuffisante. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés au système réversible qui s'est montré particulièrement stable lors de l'étude du comportement électrochimique du MP en voltammétrie cyclique.

II.3.5.2. Reproductibilité du signal de réduction du groupe $-NO$

Puisque le signal en réduction du système réversible s'est révélé plus intense que celui en oxydation, nous l'avons exploité pour les manipulations d'analyse quantitative. Cependant, ce signal n'est pas observé lorsqu'on effectue un balayage direct en réduction dans le domaine de potentiels convenable (entre 0.25V et -0.40V). En effet, le groupe $-NO$ responsable de ce signal n'est pas initialement présent sur la molécule de MP. Il ne se forme qu'après la réduction du groupe $-NO_2$ en $-HNOH$ suivie de l'oxydation de ce dernier. Pour résoudre ce problème, nous avons appliqué une procédure consistant à réaliser une électrolyse préparative à -0.8V pendant

une durée déterminée, suivie de l'enregistrement du signal entre 0,25 V et -0,4 V. Pendant l'étape d'électrolyse préparative, le groupe $-\text{NO}_2$ se réduit en groupe $-\text{HNOH}$. Lors de l'enregistrement du signal, ce groupe hydroxylamine est oxydé en groupe nitroso aux potentiels oxydants et ce dernier est réduit en groupe hydroxylamine à des potentiels plus réducteurs. La Figure 56 résume les différentes étapes de ce processus.

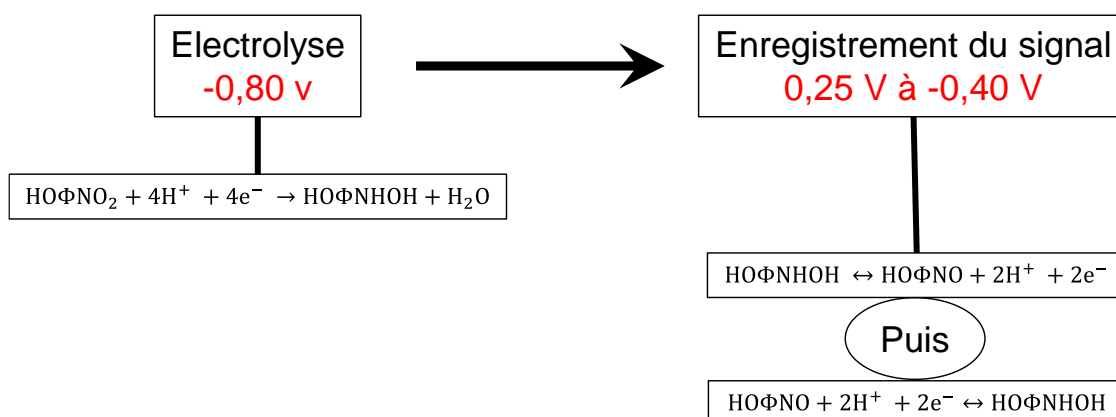


Figure 56 : Processus d'enregistrement du signal de réduction du groupe $-\text{NO}$ du MP réduit.

La série de 10 voltammogrammes consécutifs enregistrés en suivant le protocole expérimental décrit au Figure 56 est présentée à la Figure 57.

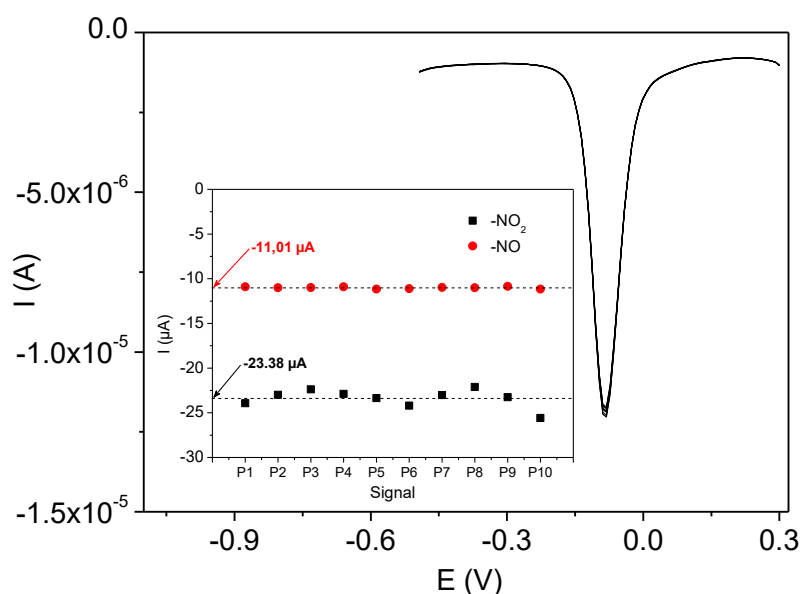


Figure 57 : Reproductibilité des signaux de réduction des groupes $-\text{NO}_2$. Série de 10 signaux enregistrés par voltammétrie DPV sur ECV/NiAl-BEHP, pH 6,8, MP 5 μM

On observe une excellente superposition des signaux, ce qui est une preuve visuelle de la bonne reproductibilité des signaux. Comme précédemment, les courants de pics ont été représentés en

fonction du numéro d'expérience (Inset de la Figure 57) et une analyse statistique des courants de pics effectuée.

Les valeurs de courant sont très proches de l'intensité moyenne $-11,01 \mu\text{A}$. De l'analyse statistique, il ressort que la variation du courant de pic est de l'ordre de 0,73% autour de cette valeur centrale. Ceci confirme la reproductibilité exceptionnelle du signal.

Malgré le fait que le courant obtenu lors de la réduction du groupe $-\text{NO}_2$ soit environ deux fois plus intense que celui associé à la réduction du groupe $-\text{NO}$, ce dernier a été utilisé préférentiellement pour les analyses de quantification à cause son exceptionnelle reproductibilité.

III.3.6. Optimisation des paramètres de détection sur ECV/NiAl-BEHP

III.3.6.1. Influence du pH du milieu de détection

Le pH est un paramètre important pouvant influencer les intensités de courants accompagnant les transformations électrochimiques surtout si ces dernières font intervenir des protons. Dans ce cas, le pH influence également le potentiel de pic, ce qui en fait une des stratégies utilisées pour élucider ou pour confirmer les mécanismes gouvernant les transformations électrochimiques. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence du pH sur les signaux de réduction associés aux groupes $-\text{NO}_2$ et $-\text{NO}$.

III.3.6.1.1. Effet du pH sur la réduction du groupe $-\text{NO}_2$

Le signal de réduction du groupe $-\text{NO}_2$ (potentiel et intensité de pics) est fortement affecté par le pH de la solution (Figure 58 (A)). Afin de mieux mettre en exergue ces variations, les potentiels et courants de pics ont été représentés en fonction du pH du milieu d'analyse (Figure 58 (B)). De manière générale, les courants de pics augmentent légèrement avec le pH pour des valeurs comprises entre 4 et 7, puis décroissent progressivement avec l'augmentation du pH.

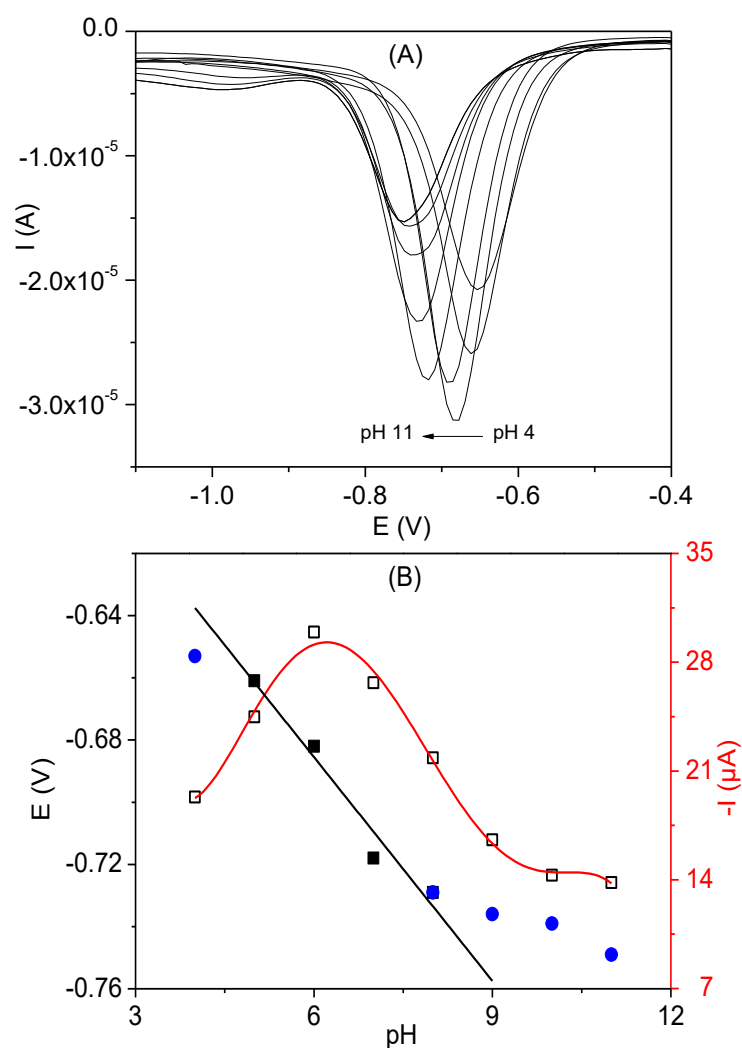


Figure 58 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du groupe $-\text{NO}_2$ du MP 5.10^{-5} M sur EPC/NiAl-BEHP. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.

Le potentiel de pic diminue rapidement avec l'augmentation du pH et varie faiblement à partir de pH 8. La diminution du potentiel de pic avec l'augmentation du pH indique une consommation de protons au cours de la réaction électrochimique. La faible variation du potentiel à partir de pH 8 indique par contre une participation moins importante d'un échange de protons durant le processus. Un tel comportement est la preuve que le mécanisme de réduction du groupe $-\text{NO}_2$ varie selon le domaine de pH de la solution électrolytique. Nous avons identifié un domaine de potentiel présentant une bonne linéarité entre les valeurs de pH 5 et 8. L'analyse des données par régression linéaire a permis d'obtenir un coefficient de détermination de 0,94 et une pente de 0,024 V. Cette valeur est de l'ordre de la moitié des 0,059 V attendue au regard de l'équation de la transformation proposée à l'équation 7. Ceci semble indiqué que le nombre d'électrons échangé est deux fois plus important que celui des protons.

Tout semble indiquer que sur cette électrode, le mécanisme de réduction du groupe $-\text{NO}_2$ du MP suit un mécanisme différent de celui habituellement rapporté dans la littérature. Des investigations plus profondes sont nécessaires pour apporter plus d'éclairage sur les phénomènes observés.

III.3.6.1.2. Effet du pH sur la réduction du groupe $-\text{NO}$ du MP

La Figure 59 présente les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du pH de la solution électrolytique sur le signal de réduction du groupe $-\text{NO}$. Les conditions expérimentales sont celles décrites à la Figure 58 pour des pH de la solution électrolytique compris entre 4 et 11.

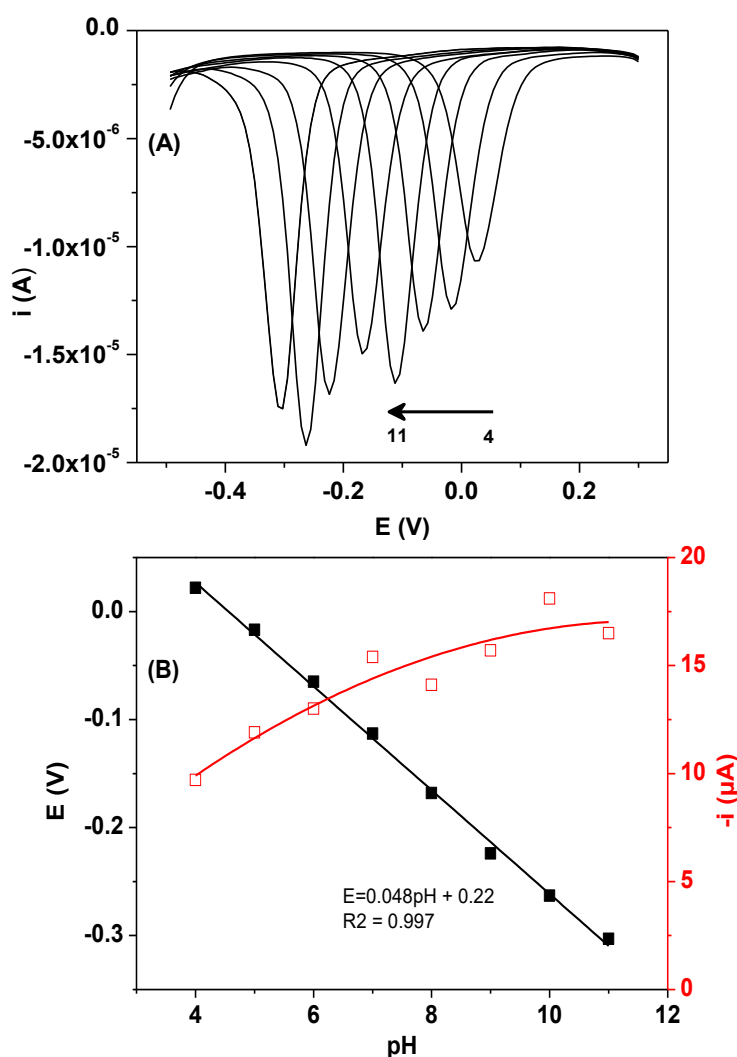


Figure 59 : (A) : Influence du pH du milieu d'accumulation sur la réponse électrochimique du groupe $-\text{NO}$ du MP $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ sur EPC/NiAl-BEHP. Signaux enregistrés à différentes valeurs de pH de la solution électrolytique. (B) : Variation du courant et du potentiel de pic en fonction du pH de la solution électrolytique.

De manière générale, le courant de pic augmente avec le pH comme attendu au regard de l'équation proposée (Eq 9), traduisant l'oxydation du groupe $-\text{HNOH}$ en $-\text{NO}$ lors de l'étape

d'électrolyse. En effet, un milieu pauvre en protons favorise la formation du groupe –NO qui sera par la suite réduit lors de l'étape de détection comme indiqué à la figure 57.

Les potentiels de pics par contre décroissent en suivant une tendance linéaire ($R^2 > 0,99$) avec l'accroissement du pH, en accord avec la consommation de protons lors de la réduction du groupe –NO. La pente de cette droite vaut 0,048 V, valeur proche des 0,059 attendue pour un processus mettant en jeu un nombre équivalent de protons et d'électrons lors de la transformation électrochimique.

Dans les deux cas de figure, une solution électrolytique à pH non ajusté (6,67) représente le meilleur compromis. C'est cette valeur de pH qui a été retenue pour la suite des travaux.

III.3.6.2. Influence du potentiel et du temps d'électrolyse sur la réduction du groupe -NO

L'enregistrement du signal de réduction du groupe -NO passe par une étape d'électrolyse préparative pour générer quantitativement la fonction hydroxylamine comme indiqué à la Figure 60. Le potentiel et le temps d'électrolyse représentent par conséquent des paramètres expérimentaux pouvant fortement affecter le signal enregistré.

La Figure 60 présente la variation des courants de pics de réduction du groupe –NO en fonction du potentiel d'électrolyse. Le temps d'électrolyse est fixé à 10s et la concentration initiale de MP fixée à 50 μM .

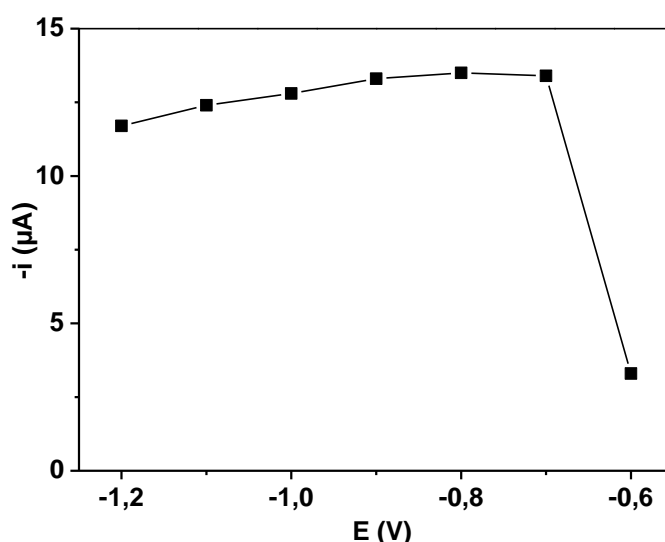


Figure 60 : Influence du potentiel d'électrolyse sur le courant de réduction du groupe –NO sur ECV/NiAl-BEHP. Conditions expérimentales : MP $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ en milieu TP 0,1 M, pH 6,8 et 10 s d'électrolyse.

L'analyse la figure 60 révèle qu'il faut un potentiel inférieur à -0,6 V pour réaliser une électrolyse quantitative du MP. Cette valeur est en accord avec le potentiel de pic du MP obtenu en voltammétrie cyclique (-0.67 V). Cependant, pour des valeurs de potentiel inférieures à 0,8V, une décroissance progressive de l'intensité du signal est observée (Sbai et al., 2007). Cette décroissance est probablement due aux réactions parallèles telle que l'hydrolyse de l'eau avec production de dihydrogène qui favoriseraient la diffusion du MP réduit, loin de la surface de l'électrode. Pour la suite des travaux, le potentiel d'électrolyse optimal a été fixé à -0.8 V.

Sur la Figure 61, le courant de pic de réduction du groupe -NO a été représenté en fonction du temps d'électrolyse fixé lors de l'étape d'électrolyse préparative.

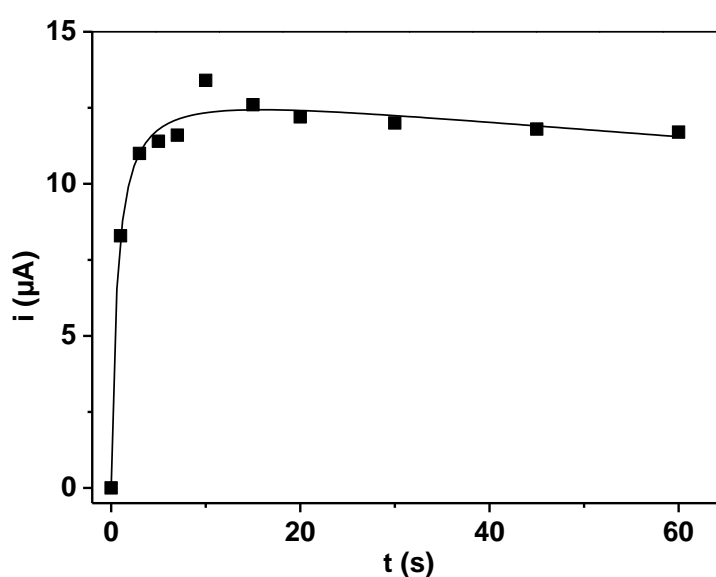


Figure 61 : Influence du temps d'électrolyse sur le courant de réduction du groupe -NO sur ECV/NiAl-BEHP. Conditions expérimentales : MP $5.10^{-5}M$ en milieu TP 0,1 M, pH 6,8 et potentiel d'électrolyse de -0,80 V.

De l'analyse de la Figure 62 il ressort que le courant de pic croît rapidement avec le temps d'électrolyse durant les cinq premières secondes. Au-delà de 20 s, on observe une diminution lente et progressive du courant mesuré. Un temps d'électrolyse convenable permet d'assurer la conversion du groupe -NO₂ du MP en -HNOH. Cependant, des temps trop importants pourraient s'accompagner d'un effet de diffusion des espèces générés loin de la surface de l'électrode. Le temps optimal a été fixé à 10 s pour la suite des travaux.

III.3.6.3. Influence de la concentration du méthylparathion

Dans l'optique d'utiliser ce capteur pour la quantification du méthylparathion, il est nécessaire de tracer une droite de calibration pour s'assurer de la linéarité de la réponse électrochimique

en fonction de la concentration de l'analyte. La figure 62 présente les différents voltammogrammes enregistrés dans les conditions optimales pour des concentrations en MP comprises entre 0,5 μM et 12 μM . Ces signaux correspondent à la réduction du groupe $-\text{NO}$.

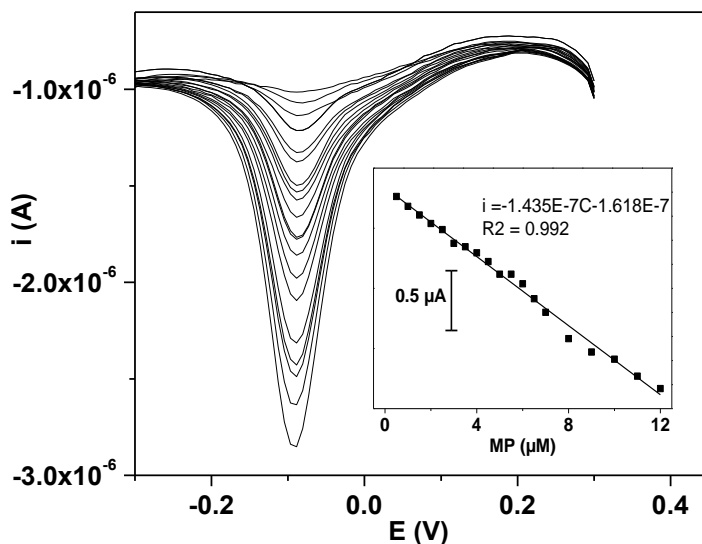


Figure 62 : Influence de la concentration du MP sur la réponse électrochimique de ECV/NiAl-BEHP dans le cas du groupe $-\text{NO}_2$. La figure en Inset représente la droite de calibration. Conditions expérimentales : TP 0,1 M, pH 6,80.

L'analyse de la courbe de la Figure 62 montre que les intensités de courants de pics croissent de façon linéaire ($R^2 = 0,992$) avec la concentration du MP comme l'indique la courbe en Inset présentant la variation des courants de pics en fonction de la concentration en analyte. À partir de l'équation de la droite de calibration, une sensibilité de 0,14 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ a été obtenue. Sur la base du rapport signal sur bruit de fond égal à 3, une limite de détection de $9,1 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une droite de calibration a également été enregistrée en exploitant la réduction du groupe $-\text{NO}_2$ (Figure 63). Comme précédemment, l'intensité du signal augmente avec la concentration en MP dans la solution électrolytique.

Le tracé des courants de pic en fonction de la concentration de MP laisse apparaître deux domaines de linéarité bien définis :

Entre 0,5 μM – 3,5 μM , la sensibilité est de -0,79 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, ce qui correspond à une limite de détection de $2,53 \times 10^{-9} \text{ M}$. Entre 3,5 μM et 7 μM , cette sensibilité diminue fortement (-0,48 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$), ce qui occasionne naturellement une augmentation de la limite de

$4,2 \times 10^{-9} \text{ M}$. La perte de sensibilité pour des concentrations en analyte plus importantes est fréquemment rencontrée dans la littérature. Elle s'explique par la saturation du capteur électrochimique.

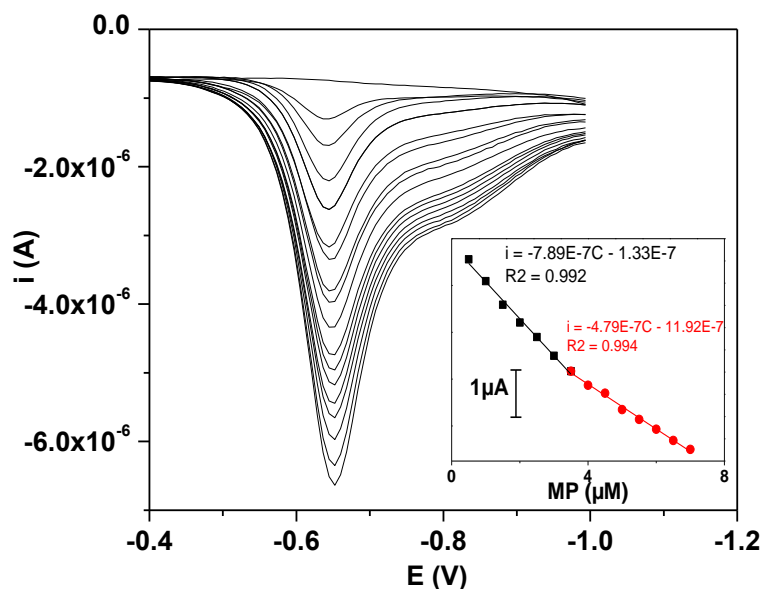


Figure 63 : Influence de la concentration du MP sur la réponse électrochimique de ECV/NiAl-BEHP dans le cas du groupe $-\text{NO}$. La figure en Inset représente la droite de calibration. Conditions expérimentales : TP 0,1 M, pH 6,80, temps d'électrolyse 30 s et potentiel d'électrolyse 0,80 V.

Bien que la sensibilité obtenue avec le groupe nitroso soit moins importante (elle est environ 5 fois moins importante que celle obtenue avec le groupe $-\text{NO}_2$), la plage de linéarité du capteur est de loin plus importante. Ceci constitue un avantage indéniable car pour des applications dans les milieux réels, un tel signal sera moins sensible aux espèces interférentes et surtout sera efficace même pour des solutions fortement concentrées sans nécessiter une étape préalable de dilution.

Les limites de détections enregistrées dans le cadre de ce travail sont d'un point de vue général, du même ordre de grandeur que les capteurs les plus performants comme le montre les performances regroupées dans le tableau X.

Tableau X : Récapitulatif des performances des capteurs utilisés pour la détection du MP

Configuration des électrodes	Domaine de linéarité ($\mu\text{mol/L}$)	DL ($\mu\text{mol/L}$)	Référence
EPC/ZrO ₂	0,019 – 1,14	0,0076	Ni et al., 2004
Electrode à goutte de mercure (EGM)	0 – 114	15,3	Ghoneim et al., 2000
EPC	1 – 60	0,05	Castanho et al., 2003
EPC	0 – 0,046	0,030	Liu et Lin, 2005
ECV/montmorillonite hétéropolyacide	0,076 – 2,66	0,076	Hernandez et al., 1993
ECV/GRGO/[Co(bpy) ₃]	0,05 – 1700	0,0029	Manisankar et al., 2006
ECV/Ache-SF/MWNTs	3,5 – 2000	0,5	Sakthnathan et al., 2017
ECV/LDHs-GNs	0,0114 – 0.19	0,0023	Zen et al., 1999
ECV/organobentonite	0 – 200	1	Liang et al., 2012
SiNPs/MWNTs/AuNPs/Au	0,0038 – 19	0,0011	Rabi-Stankovic et al., 2013
Electrode d'or modifiée par des nanoparticule ZrO ₂	0,02 – 0,38	0,011	Ye et al., 2016
ECV/Smectite-gemini surfactant	0,1 – 8,5	0,07	Tcheumi et al., 2010
ECV/1,2-tetradecanediol/Kaolinite	2 – 14	0,09	Ballarin et al., 1999
ECV/NiAl-BEHP (domaine nitro)	0,5 – 12	0,0091	Ce travail
ECV/NiAl-BEHP (domaine nitroso)	0.5 – 3.5 3.5 – 7	0,0025 0,0042	Ce travail

En plus de ces performances comparables aux autres travaux de la littérature, la reproductibilité du signal rapportée lorsque le signal du groupe –NO est exploité demeure un important atout.

III.3.6.4. Effet de quelques espèces interférentes sur le signal du MP

Dans la nature, la quantification du MP se fait en présence d'espèces chimiques couramment rencontrées dans les sols et les eaux de surface. Afin d'évaluer la capacité du capteur à effectuer des mesures fiables dans ces milieux, le comportement de ce capteur pour la quantification du MP en présence de quelques espèces chimiques interférentes a été étudié (Al₂(SO₄)₃, MgSO₄ et CaCl₂). Pour cela, la concentration de MP a été fixée à 50 μM , et les concentrations des espèces interférentes fixées individuellement et successivement à 50 μM , 500 μM et 5000 μM (soit des facteurs de la concentration initiale en MP de 1, 10 et 100). Les manipulations ont été réalisées en utilisant la réduction de la fonction -NO. Les résultats obtenus montrent que ces espèces chimiques n'interfèrent pas lorsque leur concentration est 10 fois plus importante. Pour des

concentrations 100 fois plus importantes, une faible diminution du courant est observée. En effet, on observe une chute du courant de l'ordre de 12% pour $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 8% pour CaCl_2 et 24% pour MgSO_4 .

Malheureusement, ces espèces ioniques ne sont pas les seuls interférents potentiels rencontrés dans les milieux réels. Les produits de dégradation naturels du MP peuvent également constituer une importante source d'agents interférents

III.3.7. Détection du méthylparathion en présence du para nitrophénol

Le PNP est le métabolite le plus important du MP (Vlyssides et al., 2004). Il se forme par hydrolyse du MP. Par conséquent, une solution de MP est susceptible de contenir des quantités non négligeables de PNP. Au regard de la similarité chimique entre ces deux composés, un outil analytique capable de distinguer le MP du PNP est très important

Lors des manipulations préliminaires, nous avons constaté que dans une solution contenant le mélange équimolaire des deux composés, le signal du groupe nitro donne deux pics rapprochés qui se chevauchent et dû à la contribution des deux espèces chimiques. (Figure 64).

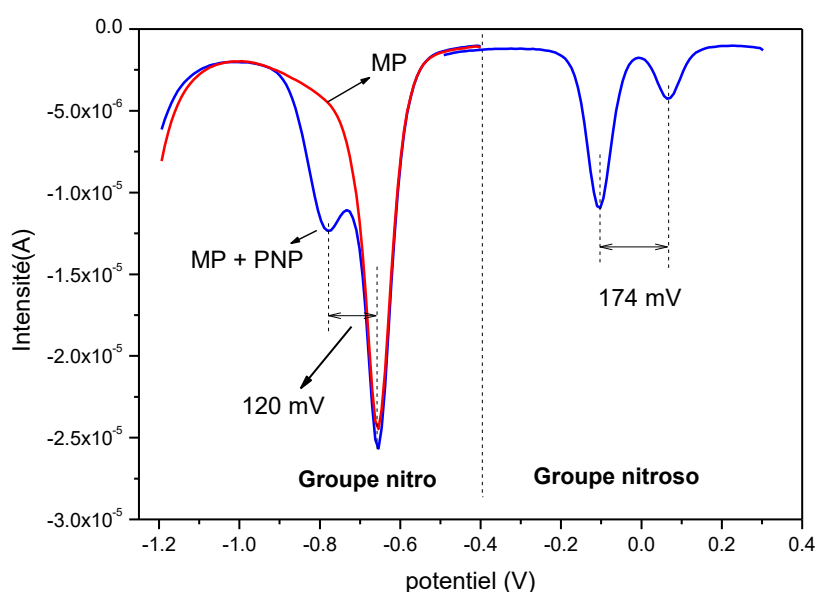


Figure 64 : Signaux des groupes $-\text{NO}_2$ et $-\text{NO}$ d'un mélange équimolaire ($50 \mu\text{M}$) de méthylparathion et para nitrophénol sur ECV/NiAl-BEHP en milieu TP 0,1 M, pH 6,8.

La mesure des intensités de pic dans ce cas de figure est quasiment impossible à cause de ce chevauchement.

Par contre, en appliquant la méthode d'électrolyse préparatrice suivie de l'enregistrement du signal du groupe $-\text{NO}$, deux signaux distincts dont les pics sont parfaitement séparés de 185

mV sont obtenus (Figure 65). Le Pic à 75 mV est associé au 4-NP et celui à -111 mV au MP. Une telle séparation assure une mesure précise des courants de pics et est par conséquent exploitable pour la quantification simultanée de ces deux espèces chimiques. La faible intensité du signal du 4-NP est remarquable et est certainement due à son caractère hydrophile qui limite son adsorption à la surface de l'électrode modifiée par un matériau hydrophobe (Zhao et al., 2007). Pour confirmer cette hypothèse, l'expérience a été reprise sur une électrode modifiée par NiAl. Le voltammogramme obtenu est présenté à la Figure 65.

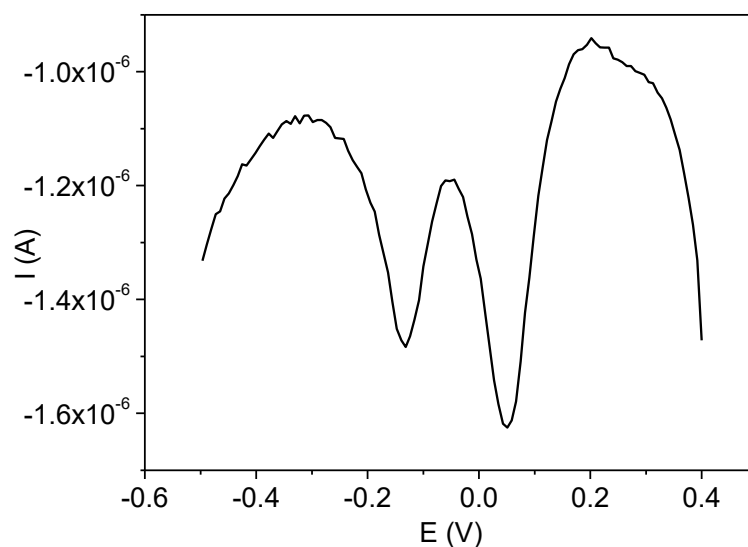


Figure 65 : Signal électrochimique du groupe -NO d'un mélange équimolaire (50 μM) de méthylparathion et para nitrophénol sur ECV/NiAl en milieu TP 0,1 M, pH 6,8.

Ici, c'est le signal du PNP qui domine sur celui du MP. Dans ce cas, NiAl étant fortement hydrophile, l'adsorption du PNP est préférentielle.

L'aptitude du capteur à quantifier avec précision le MP en présence du PNP a été évaluée. Dans un premier temps, lorsque la concentration en PNP est fixée à $1\mu\text{M}$, et celle du MP variée entre $0.5\mu\text{M}$ – $10\mu\text{M}$, on se rend compte que l'intensité du signal du PNP reste constante tandis que celle du MP croit de façon linéaire avec sa concentration dans le domaine étudié (figure 66 (A)). La limite de détection et la sensibilité obtenues sont respectivement de $0,021\mu\text{M}$. et de $-1,281\mu\text{A}/\mu\text{M}$. Cependant, lorsque la situation est inversée, on constate bien que l'intensité du courant de pic du MP reste également constante ; l'intensité de courant du PNP bien qu'augmentant avec la concentration, présente un mauvais coefficient de corrélation (0.95) (résultat non présenté) traduisant le peu d'affinité du modifiant d'électrode avec le PNP contrairement au MP.

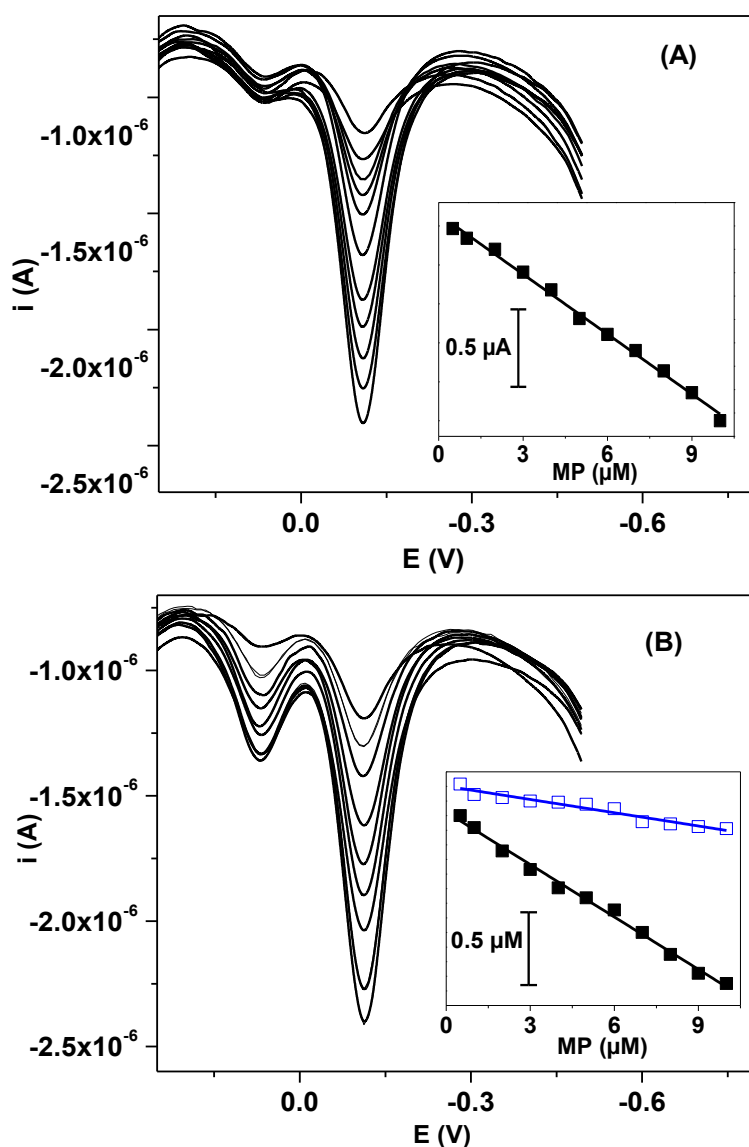


Figure 66 : (A) : Influence de la concentration du MP sur le signal électrochimique du groupe $-\text{NO}$ en présence d'une concentration fixe de para nitrophénol ($1 \mu\text{M}$) et (B) : Influences simultanées des concentrations de MP et de PNP sur le signal électrochimique des groupes $-\text{NO}$. Conditions expérimentales : TP $0,1 \text{ M}$, pH $6,8$, temps d'électrolyse 30 s et potentiel d'électrolyse $0,80 \text{ V}$. Les figures en Inset représentent les droites de calibrations obtenues à partir des courants de pics.

Lorsque les concentrations en PNP et en MP sont variées simultanément par ajout modéré des concentrations (figure 66B), le MP présente une croissance linéaire du courant en fonction de la concentration (inset figure 66 (B), $R^2 = 0,993$ proche de l'unité) avec une droite d'équation $I = -1,196C - 2,76E-6$. Dans le cas du PNP, on note un coefficient de corrélation plus faible ($0,943$) avec une droite d'équation $I = -3,028C - 9,833E-6$. Ce résultat confirme que l'organoargile synthétisé a plus d'affinité pour les composés hydrophobes au détriment de ceux

plus hydrophiles (**Cordero-Rando et al., 1999**). Les limites de détection obtenues sont respectivement de 0,022 μM , et 0,009 μM pour le MP et le PNP. Le Tableau XI regroupe les équations des droites obtenues lors de la détection du MP en présence du PNP.

Tableau XI : Domaines de linéarité, équations des droites de calibration et limites de détection obtenues lors de la détection du MP en présence du para nitrophénol

	Equation	R ²	Sensibilité	LD
PNP fixe et MP variable	$I = -1,281C - 1,7558.10^{-6}$	0,995	-1,281 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	0,021 μM
PNP et MP variables :				
✚ PNP :	$I = -3,028C - 9,833.10^{-6}$	0,943	-3,028 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	0,009 μM
✚ MP :	$I = -1,196C - 2,76.10^{-6}$	0,993	-1,196 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	0,022 μM

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectifs la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire à base de nickel et d'aluminium, sa modification par intercalation de deux surfactants anioniques, et l'application des matériaux hybrides organo/inorganiques obtenus pour l'élaboration de capteurs électrochimiques destinés à l'électroanalyse de deux pesticides (le méthylparathion et le fenuron) très utilisés par les agriculteurs locaux.

Le HDL a été synthétisé avec succès en milieu basique à partir de sels de nitrate de nickel et d'aluminium dans les proportions 3/1. Deux stratégies de modification ont par la suite été utilisées pour l'obtention des matériaux hybrides. Il s'agit de l'intercalation pour la modification avec le bis (éthylhexyl)hydrogène phosphate et la coprécipitation dans le cas de du dioctylsulfosuccinate. Les matériaux résultants (NiAl-BEHP et NiAl-DSS respectivement) sont caractérisés par des accroissements de la d_{003} en rapport direct avec la taille du modifiant considéré qui s'insère entre les feuillets en remplacement des nitrates. Dans le cas particulier de NiAl-BEHP, il existe une fraction non modifiée du HDL de départ, certainement à cause de la faible affinité de ce composé pour l'espace interfoliaire du HDL ou de sa faible tendance à l'ionisation dans les conditions expérimentales utilisées.

Ces matériaux utilisés comme modifiants d'électrodes, ont montré des performances remarquables lors de la détection de deux pesticides peu solubles dans l'eau. Ici, c'est le caractère organophile des HDL hybrides qui améliore la sensibilité des capteurs élaborés. De plus, malgré la présence d'espèces interférentes, ces capteurs se sont révélés suffisamment efficaces pour des applications en milieux réels. Dans le cas particulier de la détection du méthylparathion par une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de NiAl-BEHP, même la présence du PNP, son métabolite principal qui est réputé pour son interférence lors des mesures n'empêche pas la détection précise du pesticide.

Pour la suite des travaux, il serait envisageable de :

- utiliser les organoargiles ainsi obtenues pour l'adsorption du méthylparathion et du fenuron ;
- exploiter NiAl-BEHP pour la détection et l'élimination des métaux lourds. En effet, le BEHP est couramment utilisé pour la récupération des ions métalliques à l'état de trace en milieu aqueux ;

- exploiter la capacité du capteur modifié par NiAl-BEHP à détecter sélectivement le MP en présence du PNP pour le suivi de la dégradation du MP en PNP dans l'environnement par voie électrochimique ;
- s'intéresser à la modification des HDL par des composés tels que les liquides ioniques et les acides aminés.

References

- Adams R. N. (1958). Carbon paste electrode. **Analytical Chemistry**, 30(9), 1576-1576.
- Ahuja S., Cohen J. (1973). Dioctyl sodium sulfosuccinate. **Analytical Profiles of Drug Substances**, 2, 199-219.
- Aisawa S., Sasaki S., Takahashi S., Hirahara H., Nakayama H., Narita E. (2006) Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn–Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67, 920-925.
- Aktar M.W., Sengupta D., Chowdhury A. (2009) Impact of pesticides use in agriculture. **Interdisciplinary Toxicology**, 2(1), 1-12.
- Al-Sabagh A.M., Azzam E.M.S., Mahmoud S.A., Saleh N.E.A. (2007). Synthesis of ethoxylated alkyl sulfosuccinate surfactants and the investigation of trixed solution. **Journal of Surfactants and Detergents** 10(1),3-8.
- Anbarasan R., Im.S.S. (2005). Modification of layered double hydroxides by short chain organic surfactants via ion-exchange method. **Indian Journal of Chemical Technology**, 12, 259-262.
- Antonyraj C.A., Koilraj P., Kannan S. (2010). Synthesis of delaminated LDH: A facile two step approach. **Chemical Communications**, 46, 1902-1904.
- Badreddine M., Legrouri A., Barroug A., Roy A.D., Besse J.P. (1999). Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. **Materials Letters**, 38 ,391-395.
- Baig N., Sajid M. (2017) Application of layered double hydroxydes based electrochemical sensors for dertermination of environmental pollutant, A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 16, 1-15.
- Bajwa U., Sandhu S k. (2014). Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. **Journal of Food Science and Technology**, 51, 201-220.
- Ballarin B., Berrettoni M., Carpani J., Scavetta E., Tonelli. (2005). Electrodes modified with an electrosynthesised Ni/Al hydrotalcite as amperometric sensors in flow systems. **Analytica Chimica Acta**, 538, 219-224.

- Ballarin B., Gazzano M., Seeber R., Tonelli D., Vaccari A. (1998). Electrodes coated by hydrotalcite-like clays. Effect of the metals and the intercalated anions on ion accumulation and retention capability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 445, 27-37.
- Barriuso E. (2004). Estimation des risques environnementaux des pesticides **INRA**. Paris, 125 p.
- Beaudot P., De Roy M E., Besse J P. (2004). Intercalation of noble metal complexes in LDH compounds. **Journal of Solid-State Chemistry**, 177, 2691-2698.
- Bi B., Lin Xu L., Xu B., Liu X. (2011). Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media. **Applied Clay Science**, 55, 242-247.
- Boclair J.W., Braterman, P.S., Jiang, J., Lou, S., Yarberrry, F. (1999). Layered double hydroxide stability. 2. Formation of Cr (III)-containing layered double hydroxides directly from solution. **Chemical Material**, 11, 303-307.
- Caravaggio G.A., Detellier C., Wronski Z. (2001). Synthesis, stability and electrochemical properties of NiAl and NiV layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**, 11, 912-921.
- Carlino S. (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, 98, 73-84.
- Castanho G.M., Vaz C.M.P., Machado S.A.S., (2003) Electroanalytical Procedure for the Determination of Methylparathion in Soil Suspensions and its Application for Sorption Studies with Brazilian Soils **Journal of Brazilian Chemical Society**, 14, 594-600.
- Cavani F., Trifino F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, 11, 173-301.
- Chao Y., Chen P., Wang S. (2008). Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layered charge density. **Applied Clay Science**, 40, 193-200.
- Chen H., Hu L., Min Chen., Yan Y., Wu L. (2015). Nickel–Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor. **Electrode Materials** **Electroanalysis**, 27, 1195-1201.

Chen H., Wang J.M., Pan T., Xiao H.M., Zhang J.Q., Cao C.N. (2002). Effects of coprecipitated zinc on the structure and electrochemical performance of Ni-Al-layered double hydroxide. **International Journal of Hydrogen Energy** 27, 489-496.

Chhetri S., Adak N.C., Samanta P., Murmu N.C., Kuila T. (2018). Rheological, mechanical, and thermal properties of silane grafted layered double hydroxide/epoxy composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 57, 8729-8739.

Chicharro M., Bermejo E., Sanchez A., Zapardiel A., Gutierrez A.F., Arraez D. (2005). Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental waters by capillary electrophoresis using electrochemical detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 382, 519-526.

Choy J., Choi S., Oh J., Park T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxydes for novel biological applications. **Applied Clay Science**, 36, 122-132.

Choy J.H., Jung E.Y., Son Y.H., Park M. (2004). The orientation of anionic β -cyclodextrin in the interlayer space of Zn/Al layered double hydroxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 65, 509-512.

Ciopec M., Davidescu C.M., Negrea A., Grozav I., Lupa L., Negrea P., Popa A. (2012). Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 – Factorial design analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, 90, 1660-1670.

Cordero-Rando M.M., Zamora B.M., Barbera-Salvador J.M., Rordiguez I.N., Leyva M.J.A., Hidalgo H.C.J.L. (1999). Electrochemical Study of 4-Nitrophenol at a Modified Carbon Paste Electrode. **Mikrochimica Acta**;

Costa F.R., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Häußler L., Heinrich G. (2008). Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. **Applied Clay Science**, 38, 153-16

Dedzo G.K., Detellier C. (2017). Characterization and Applications of Kaolinite Robustly Grafted by an Ionic Liquid with Naphthyl Functionality. **Materials**, 10, 1006.

Dedzo G.K., Letaief S., Detellier C. (2012). Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions. **Journal of Materials Chemistry**, 22, 20593-20601.

Dedzo K G., Detellier C. (2014). Intercalation of two phenolic acids in an ionic liquid–kaolinite nanohybrid material and desorption studies. **Applied Clay Science**, 97-98, 153-159.

Delorenzo M.E., Scott G I., Ross P.E. (2001). toxicity of pesticides to Aquatic microorganisms, A review, **Environmental Toxicology and Chemistry**, 20, 84-98.

Djebbi M.A., Braiek M., Namour P., Amara A.B.H., Jaffrezic-Renault N. (2016). Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: New challenge to future electrochemical power devices. **Applied Surface Science**, 386, 352-363.

Du D., Ye X., Zhang J., liu D. (2008). Cathodic electrochemical analysis of methyl parathion at bismuth-film-modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, 53 ,4478-4484.

Dussault L. (2005). Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires, Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. **Thèse de Doctorat** Université de Pau et des pays d'Adour (France) 207p

Fan S., Xiao F., Liu L., Zhao F., Zeng B. (2008). Sensitive voltammetric response of methylparathion on single-walled carbon nanotube paste coated electrodes using ionic liquid as binder. **Sensors and Actuators B**, 132, 34-39.

Fernandez L., Borrás C., Carrero H. (2006). Electrochemical behavior of phenol in alkaline media at hydrotalcite-like clay/anionic surfactants/glassy carbon modified electrode. **Electrochimica Acta**, 52, 872-884.

Figueiredo-Filho L.C.S., Sartoriab E R., Fatibello-Filho O. (2015). Electroanalytical determination of the linuron herbicide using a cathodically pretreated borondoped diamond electrode: comparison with a boron-doped diamond electrode modified with platinum nanoparticles. **Analytical Methods**, 7, 643.

Fleutot S., Dieudonné B., Dupin J C., Martinez R.H. (2012). Thermal behaviors and grafting process of LDH/benzene derivative hybrid systems. **Thermochimica Acta**, 538,1-8.

Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gueho C. (2006). layered double hydroxide. **Handbook of Clay Science**, Chapter 13.1.

Gardner E A., Yun K S., Kwon T., Pinnavaia J T. (1998). Layered double hydroxide pillared by macropolyoxometalates. **Applied Clay Science**, 13, 479-494.

Geraud E., Rifaqah S., Surakha M., Forano C., Prevot V., Leroux F. (2008) Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxide: preparation by templated impregnation/coprecipitation pattern stability upon calcination. **Chemistry of Materials** 20(3) 1116-1125

Gholamib O.M., Mohseniniab F.M., Kobarfarde F. (2013). Simultaneous determination of 17 pesticide residues in rice by GC/MS using direct sample introduction procedure and spiked calibration curves. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, 12 (2), 295-302.

Ghosh P.K., Bard A.J. (1983). Clay modified electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 105, 5691-5693.

Gondim D.R., Cecilia J.A., Santos S.O., Rodrigues T.N.B., Aguiar J.E., Vilarrasa-Garcia E., Rodriguez-Castellon E., Azevedo D.C.S., Ivanildo J., Silva J.R. (2017). Influence of buffer solution in the adsorption of human serum proteins onto layered double hydroxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, 106, 396-409.

Gong J., Wang L., Song D., Zhu X., Zhang Lizhi. (2009). Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticide using NiAl layered double hydroxides as solid-phase extraction. **Biosensors and bioelectronics**, 25, 493-496.

Graines T.B. (1965). Acute toxicity of pesticides **Toxicology and Applied Pharmacology**, 14, 515-534.

Han K.S., Guerlou-Demourgues L., Delmas C. (1996). A new metavanadate inserted layered double hydroxide prepared by 'chimie douce'. **Solid State Ionics**, 84, 227-238.

He J., Wei M., Li B., Kang Y., David G., Evans D G., Duan X. (2006). Preparation of Layered Double Hydroxides. **Structure and Bonding**, 119, 89-119.

Heineman W.R., Kissinger P.T. (1982). Cyclic voltammetry, the electrochemical equivalent of spectroscopy. **American Laboratory**, 14, 29-38.

Hernandez L., Hernandez P., Vicente J. (1993). Voltammetric determination of methyl parathion, ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with C18 Fresenius. **Journal of Analytical Chemistry**, 345, 712-715.

Hidouri S., Baccar Z.M., Abdelmelek H., Noguier T., Marty L.L., Campas M, (2011) structural and functional characterisation of a biohybrid material based on acetyl cholinesterase and layered double hydroxides. **Talanta**, 85, 1882-1887.

- Hu J., Gan M., Ma L., Li Z., Yan J., Zhang J. (2014). Synthesis and anticorrosive properties of polymer–clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn-Al layered double hydroxides. **Surface and Coatings Technology**, 240, 55-62.
- Huang B., Zhang D.W., Chen C-H., Yu Y-X. (2010). Electrochemical determination of methyl parathion at a Pd/MWCNTs-modified electrode. **Microchimica Acta**, 171,57-62.
- Hussain S., Sajad A., Hussain I., Salem M. (2001). Growth and yield response of three wheat varieties to different seeding densities. **International Journal of Agriculture and Biology**, 3, 228-229
- Hussein M.Z.B., Hwa T.K. (2000). Synthesis and properties of layered organic–inorganic hybrid material: Zn–Al layered double hydroxide–dioctyl sulfosuccinate nanocomposite. **Journal of Nanoparticle Research**, 2, 293-298.
- Illaik A. (2008). Synthèse et caractérisation de nanocomposite polymère hydroxyde double lamellaire(HDL). **These de Doctorat**, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France
- Jin L., Ni X., Liu X., Wei M. (2010). Selective adsorption of adenosine and guanosine by a β -cyclodextrin/layered double hydroxide intercalation compound. **Chemical Engineering and Technology**, 33, 82-88
- Kang N-J., Wang D-Y. (2013). A green functional nanohybrid: preparation, characterization and properties of a β -cyclodextrin based functional layered double hydroxide, **Journal of Material Chemistry A**, 1, 11376-11383
- Karant S., Lui J., Olivier K., Pope C. (2004). Interactive toxicity of the organophosphorus, insecticides chlorpyrifos and methylparathion in adult rats, **Toxicology and Applied pharmacology**, 196, 183-190
- Khalidi M., Badreddine M., Legrouri A., Chaouch M., Barroug A., Roy D A., Besse J P. (1998). preparation of a well ordered layered nanocomposite form zinc -aluminium-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange, **Material Research Bulletin**, 33, 1835-1843.
- Kopka H., Beneke K., Lagaly G. (1988). Anionic Surfactants between Double Metal Hydroxide Layers. **Journal of Colloid and Interface Science**, 123, 427-436
- Kumar D., Chadda S., Sharma J., Surain P. (2013). Syntheses, spectral characterization and antimicrobial studies on the coordination compounds of metal ions with Schiff base containing

both aliphatic and aromatic hydrazide moieties. **Bioinorganic Chemistry and Application**, 10, 391-398

Kura A.U., Hussein M.Z., Fakurazi S., Arulselvan P. (2014) Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement. **Chemistry Central Journal**, 8(1) 47p.

Leroux F., Moujahid M.E., Taviot-Guého C., Besse J-P. (2001). Effect of layer charge modification for Co-Al layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy. **Solid State Sciences**, 3, 81-92.

Liang H., Miao X., Gong J. (2012). One-step fabrication of layered double hydroxides/graphene hybrid as solid-phase extraction for stripping voltammetric detection of methyl parathion. **Electrochemistry Communications**, 20 ,149-152.

Liang P., Janssen A., Avgeriou P., Tang A., Xu L. (2010). Advanced quality prediction model for software architectural knowledge sharing. **The Journal of Systems and Software** 84(5), 786-802.

Liu G., Lin Y. (2005). Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents. **Electrochemistry Communications**, 7, 339-343.

Livi S., Bugatti V., Estevez L., Duchet-Rumeau J., Giannelis E.P. (2012). Synthesis and physical properties of new layered double hydroxides based on ionic liquids: Application to a polylactide matrix. **Journal of Colloid and Interface Science**, 388, 123-129.

Lyi N., Yamada H., Sasaki T. (2011). deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxide (LDHs) using acid alcohol mixed solutions. **Applied Clay Science**, 54, 132-137.

Ma R., Takada K., Fukuda K., Lyi N., Bando y., Sasaki T. (2008). Topochemical synthesis of monometallic (CO^{2+} - CO^{3+}) Layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged $\text{CO}(\text{OH})_2$ Nanosheets **Angewandte Chemie International Edition**, 47, 86-89.

Malherbe F., Depège C., Forano C., Besse J.P., Atkins M.P., Sharma B. (1998). Wade Alkoxylation reaction catalysed by layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, 13, 451-466.

Mamy L., Barriuso E., Gabrielle B. (2011). Impact sur l'environnement des herbicides utilisés dans les cultures génétiquement modifiées **Courrier de l'environnement de INRA**, 60.

- Mani V., Devasenathipathy R., Chen S., Wu T., Kohilarani K. (2015). High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron, ***Ionics*** 2015 21:2675-2683.
- Manisankar P., Selvanathan G., Vedhi C. (2006). Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant. ***Talanta***, 68, 686-692.
- Manisankar P., Selvanathan T.G., Vedhi C. (2005). Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. ***Applied Clay Science***, 29, 249-257.
- Manisankar P., Vedhi C., Selvanathan G. (2002). Electrochemical Studies of Isoproturon ***Transactions of the Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology***, 37. 135-140.
- Manisankar P., Viswanathan S., Pusphalatha M., Rani C. (2005). electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3,4 ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode, ***Analytica Chimica Acta***, 528, 157-163.
- Menezes H E., Paulo B P., José N.M., Paiva M.J.N., Zenilda L., Cardeal Z.L., (2016). A simple and quick method for the determination of pesticides in environmental water by HF-LPME-GC/MS, ***Journal of Analytical Methods in Chemistry***. Doi.org/10.1155/2016/7058709
- Meng W., Li F., Evans G D., Duan X. (2004). Preparation and intercalation chemistry of magnesium -iron (III)Layered double hydroxydes containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. ***Materials Research Bulletin*** ,39, 1115-1193.
- Mhammedi E.M.A., AChaak M., Bakasse M., Chtaini. (2009). Electrochemical determination of para-nitrophenol a apatite modified carbon paste electrode: Application in river waste samples, ***Journal of Hazardous Materials***, 163, 323-328.
- Millange F., Walton R.I., Lei L., O'Hard D. (2000). Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ***Chemistry of Materials***, 12, 1990-1994.
- Miller G. (2004). Sustaining the earth, 6th edition, Thompson Learning Inc pacific Grove California. ***Occupational Diseases and Environmental Medicine***, 211-216.
- Mishraa G., Dasha B., Pandeya S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. ***Applied Clay Science***, 153, 172-186.

- Mostafalou1 S., Abdollahi S. (2016). Pesticides: an update of human exposure and toxicity **Archives of Toxicology**, 91, 549-599.
- Mousty C. (2010). Biosensing applications of clay-modified electrodes: a review **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 396, 315-325.
- Mousty C., Therias S., Forano C., Besse J. (1994). Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 374, 63-69.
- Muthukumar k., Kadirvelu K.M. (2012). Effet of pH on the degradation of aqueous organophosphate (methylparathion in wasterwater by ozonation. **International Journal of Environmental Research**, 6(2), 557-564.
- Nakagaki S., Halma M., Bail A., Arízaga G.G.C., Wypych F. (2005). First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 281, 417-423.
- Nhlapo N., Motumi T., Landman E., Verryn S., Focke W.W. (2008). Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxide. **Journal of Material Science**, 43, 1033-1043.
- Ni Y., Qiu P., Kokot S. (2004). Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, 516 ,7-17.
- Njine-Bememba C.B., Dedzo G.K., Nanseu-Njiki C.P., Ngameni E. (2015). Amination of pretreated ayous (*Triplochiton scleroxylon*) sawdust with two organosilanes: characterization, stability, and permselective property. **Holzforschung** 69(3), 347–356.
- Olsson A.O., Baker S.E., Nguyen J.V., Romanoff L.C., Udunka S.O, Walker R.D., Flemmen K.L., Barr D.B. (2004). A liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for quantification of specific metabolites of organophosphorus pesticides, synthetic pyrethroids, selected herbicides, and DEET in human urine. **Analytical Chemistry**, 76, 2453-2461.
- Pan D., Ma S., Bo X., Guo L. (2011). Electrochemical behavior of methyl parathion and its sensitive determination at a glassy carbon electrode modified with ordered mesoporous carbon. **Microchimica Acta**, 173, 215-221.

- Pandit G.G., Sahu S.K., Sharma S., Puranik V D. (2006). Distribution and fate of persistent - organochloride pesticides in coastal marine environment of Mumbai. **Environment International**, 32, 240-243.
- Papp Z., Švancara I., Guzsány V., Vytřas K., Gaál F. (2009). Voltammetric determination of imidacloprid insecticide in selected samples using a carbon paste electrode. **Microchimica Acta**, 166, 169-175.
- Park M., Choi C.L., Seo Y.J., Yeo S K., Choi J., Komarneni S., Lee H.J. (2007). Reactions of Cu^{2+} and Pb^{2+} with Mg/Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, 37, 143-148.
- Patil H.V., Kulkarni R.D., Mishra. (2013). synthesis and characterisation of sulfosuccinate surfactant from natural renewable resources. **International Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, 69-74.
- Pavlovic I., Pérez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. (2009). Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. **Applied Clay Science**, 43, 125-129
- Peulon S., Legrand L., Antony H., Chaussé A. (2003). electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate. **Electrochemistry Communication**, 5, 208-213.
- Prevot V., Forano C., Besse J.P. (1998). Syntheses and Thermal and Chemical Behaviors of Tartrate and Succinate Intercalated Zn_3Al and Zn_2Cr Layered Double Hydroxides. **Inorganic Chemistry**, 37, 4293-4301.
- Rabi-Stanković A.A., Mojović Z., Milutinović-Nikolić A., Jović-Jovičić N., Banković P., Žunić M., Jovanović D. (2013). Electrooxidation of p-nitrophenol on organobentonite modified electrodes. **Applied Clay Science**, 77-78, 61-67.
- Radha S., Antonyraj C.A., Kamath P.V., Kannan S. (2010). polytype transformation in the SO_4^{2-} -containing layered double hydroxide of Zinc With Aluminium and chromium: the metal hydroxide layer as a structural synthon. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, 636, 2658-2664.
- Rengaraj S., Li X.Z., Tanner P., Pan Z.F., Pang G.K.H, (2006) photocatalytic degradation of methylparathion an endocrine disruptor by Bi^{3+} - doped TiO_2 . **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, 247, 36-43.

Rives V., Arco M.D., Martín C. (2014). Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, 88-89, 239-269.

Rives V., Ulibarri A. (1999). layered double hydroxydes (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Review**, 181, 61-120.

Rodha S., Milius W., Breu J., Kamath P.V. (2013). Synthesis and reversible hydration behavior of thiosulfate intercalated layered double hydroxide of Zn. **Journal of Solid-State Chemistry**, 204, 362-366.

Rouessac F., Rouessac A. (2004). Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. **Dunod**, 6^e édition, Belgique 2004.

Roy D.A., Forano C., Besse J.P., Rives V. (2001). Editor layered double hydroxide present and futur. **Nova Science Publishers**.32,1012-1024.

Safavi A., Norouz Maleki., Tajabadi F. (2007). Highly stable electrochemical oxidation of phenolic compounds at carbon ionic liquid electrode. **The Royal Society of Chemistry**, 132, 54-58.

Sancho E., Ferrando M., Lléo C., Andreu-Moliner. (1998). pesticide toxicokinetics in fish, accumulation and elimination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 41, 245-250.

Sasaki S., Aisawa S., Hirahara H., Sasaki A., Nakayama H., Narita E. (2006). Synthesis and adsorption properties of p-sulfonated calix [4 and 6] arene-intercalated layered double hydroxides. **Journal of Solid-State Chemistry**, 179, 1129-1135.

Schimmel S., Garnas R.L., Patrick J.M., Moore J.C. (1983). Acute toxicity Bioconcentration and persistence of Ac 222705, benthocarb, chlorpyrifos, fenvelarate, méthylparathion, and permethrin, in the estuarin environnement. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 31, 104-113.

Schulz R., Moore M.T., Bennett E.R., Farris J.L., Sammie S., Cooper M.C. (2003) méthylparathion toxicity in vegetated and non vegetated wetland mesocosms. **Environmental Toxicology** 22, 1262-1268

Schütz M.R., Schedl A.E., Wagner F.E., Breu J. (2011) Complexing agent assisted synthesis of high aspect ratio Fe³⁺/Mg²⁺ layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, 54, 3-4.

Sharaf N.E., Elsroury S.M., Hussein A.S.A.E., Abou-Arab A.S.A.E., Ahmed S.B., Abdel-Hamid E. (2008). Organochlorine pesticides in breast milk and other tissues of some Egyptian mothers. **Journal of Agriculture and Environmental Sciences**, 434-442.

Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. (1998). Identification spectrométrique des composés organiques. Traduction française de la 5ème édition par E. La rue, **De Boeck Université**, Paris, pp99.

Solin S.A., Hines D.R., Seidler G.T., Treacy M.M.J. (1996). novel structural properties of Ni_{1-x}Al_x layered double hydroxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, 56, 1043-1048.

Spinicci R., Ulibarri A. (1990). characterization of the catalytic activity of a thermally activated hydrotalcite-like compound in propylene oligomerization. **Materials Chemistry and Physics**, 26, 1-12.

Steven C., Schimmel R., Garnas L., James M.P., Moore J.C. (1983). Acute toxicity, bioconcentration and persistence of Ac 222,705, Benthocarb, chlorpyrifos, Fenvelarate, Méthylparathion and Permethrin, in the Estuarine Environment. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 31, 104-113.

Sugimoto A., Ishida S., Hanawa K. (1999). Preparation and Characterization of Ni/Al-Layered Double Hydroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, 146, 1251-1255

Tang N., He T., Liu J., Li L., Shi H., Cen W., Ye Z. (2018). New Insights into CO₂ Adsorption on Layered Double Hydroxide (LDH)-Based Nanomaterials. **Nanoscale Research Letters**, 13-55.

Tao Q., He H., Li T., Frost R.L., Zhang D., He Z. (2014). Tailoring surface properties and structure of layered double hydroxides using silanes with different number of functional groups. **Journal of Solid-State Chemistry**, 213, 176-181.

Tapsoba S., Bourhis.T., Feng M., Pontie. (2009). Sensitive and selective electrochemical analysis of methyl-parathion (MPT) and 4-nitrophenol (PNP) by a new type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). **Electroanalysis**, 2009, 21, 10, 1167-1176.

Tcheumi H.L., Tonle I.K., Ngameni E., Walcarius A. (2010). Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode. **Talanta**, 81, 972-979.

Thomas G.S., Radha A.V., Kamath P.V., Kannan. (2006). Thermally Induced polytype transformation among the layered double hydroxydes (LDH)of Mg Zn with Al. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 12365-12371.

Tixier C., Bogaerts P., Sancelme M., Bonnemoy F., Twagilimana L., Cuer A., Bohatier J., Verchambre H., Fungal. (1997). Biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron, structure and toxicity of metabolites, **Pest Management Science**, edition Acta., 33.

Tonle I K. (2004). Capteurs électrochimiques à base d'argiles smectiques camerounaises fonctionnalisées par les groupements thiol et amine : Elaboration, caractéristique et application au piègeage des métaux lourds à effet polluant **Thèse de doctorat**, Université de Yaoundé I-Cameroun 167p.

Tonle I K., Ngameni E., Njopwouo D., Carteret C., Walcarius A. (2003). Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake. **Journal of Physical Chemistry**, 5, 4951-4961.

Tsyganok A., Sayari A. (2006). Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator, **Journal of Solid-State Chemistry**, 179, 1830-1841.

Usharani K., Muthukumar M., Kadirvelu K. (2012). Effect of pH on the degradation of aqueous organophosphate (methylparathion) in wastewater by ozonation. **International Journal of Environmental Research**, 6(2) 557-564

Uygun Z.O., Dilgin Y. (2013). A novel impedimetric sensor based on molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode for trace level determination of chlorpyrifos. **Sensors and Actuators B**, 188, 78-84.

Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, 41, 53-71.

Valente, J.S., Figueras, F., Gravelle, M., Kumbhar, P., Lopez, J., Besse, J.-P., 2000. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of Catalysis**, 189, 370-381.

Vaysse C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. **Thèse de doctorat**, Université de Bordeaux.

Vialat P. (2014). Composition, structure et comportement électrochimique d'hydroxydes doubles lamellaire au cobalt vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. **Thèse de doctorat**, Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand.

Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A. (2004). Degradation of Methylparathion in Aqueous Solution by Electrochemical Oxidation. **Environmental Science Technology**, 38, 6125-6131.

Wang Q., O'Hare D. (2012). Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **Chemical Reviews**, 112, 4124-4155.

Wang X., Qiao X., Ma Y., Zhao Tao., Xu Z. (2013). simultaneous Determination of nine trace organophosphorous, pesticide residues in fruit samples using molecularly imprinted Matrix solid- phase dispersion followed by chromatography, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61, 3821-3827.

Wang Y., Peng W., Liu L., Gao F., Li M. (2012). The electrochemical determination of l-cysteine at a Ce-doped Mg–Al layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, 70, 193-198.

Wang Y., Zhang Y., Liu Z., Xi C., Feng S., Liu D., Shao M., Wang S. (2017). Layered double hydroxide Nanosheets with multiple vacancies obtained by exfoliation as highly Efficient oxygen Evolution, **Angewandte Chemie International Edition**, 56, 1-6.

Wu L., Jing Li., Zhang H-M. (2008). One step fabrication of Au nanoparticles-Ni-Al layered double hydroxide composite film for the determination of L-Cysteine. **Journal of Catalysis**, 256, 345-348

Wypych F., Bail A., Halma M., Nakagaki S. (2005). Immobilization of iron (III) porphyrins on exfoliated Mg–Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl) triethoxysilane. **Journal of Catalysis**, 234, 431-437

Xue R., Kang T-F., Lu L-P., Shui-Yuan Chen S-Y. (2012). Immobilization of acetylcholinesterase via biocompatible interface of silk fibroin for detection of organophosphate and carbamate pesticides. **Applied Surface Science**, 258, 6040-6045.

Yahaya A.H., Hussein M.Z.B., She W.S. (2003). Ion exchange study of carbonate, nitrate and dioctyl sulfosuccinate with anthraquinone-2-sulphonate encapsulated in inorganic layered structures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64, 1113-1118.

Ye H., Guo Z., Peng M., Chen C.C.Y., Yiping Cao Y., Zhang W. (2016). Methyl Parathion degrading enzyme-based nano-hybrid biosensor for enhanced methyl parathion recognition. **Electroanalysis**, 28, 1 -7.

Yin H., Cui L., Ai S., Fan H., Zhu L. (2010). Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, 55, 603-610.

Yin H., Zhou Y., Cui li., Lui X., Ai S., Zhu L. (2011). Electrochemical oxidation behavior of bisphenol A at surfactant/layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, 15, 167-173

Yin Q., Li D., Zhang J., Zhao Y., Wang C., Han J. (2019). CoNi-layered double hydroxide array on graphene-based fiber as a new electrode material for microsupercapacitor. **Applied Surface Science**, 487, 1-8

Yoshimura T., Esumi K. (2004). Synthesis and surface properties of anionic gemini surfactants with amide groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276, 231-238.

Yuan Q., Wei M., David G., Evans., Duan X. (2004). Preparation and Investigation of Thermolysis of L-Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 12381-12387.

Zen J-M., Jou J-J., Kumar, A.S.A. (1999) Sensitive voltammetric method for the determination of parathion insecticide. **Analytica Chimica Acta**, 396, 39±44.

Zhan T., Song Y., Li X., Hou W. (2016). Electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide modified electrode. **Materials Science and Engineering C**, 64, 354-361.

Zhan T., Song Y., Li X., Wanguo H. (2016). Electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide modified electrode. **Materials Science and Engineering**, 64, 354-361.

Zhang L., Chen L., Zhou X., Liu Z. (2015). Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery. **Scientific Reports**, 5:18263/DOI:10.1038/srep18263.

Zhang X., Bai J., Zhang H-M. (2016). Synthesis of nanosized LDHs by Au colloidal nanoparticles as nuclei and its application for electroanalysis, **Applied Clay Science**, 119, 410-416.

Zhao F., Liu L., Xiao F., Li J., Yan R., Fan S., Zeng B. (2007) Sensitive voltammetric response of pNitroaniline on single-wall carbon nanotube-ionic liquid gel modified glassy carbon electrodes. **Electroanalysis**, 13, 1387-1393.

Zhao L., Zhao F., Zeng B. (2013). Electrochemical determination of methyl parathion using a molecularly imprinted polymer–ionic liquid–graphene composite film coated electrode. **Sensors and Actuators**, 176, 818-824.

Zhou J., Yang S., Yu J., Shu Z. (2011). Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. **Journal of Hazardous Materials**, 192, 1114-1121.

Communications et articles scientifiques tirés du travail

Principales communications scientifiques

A.P. Kameni Wendji, H.L. Tcheumi, I.K. Tonle, E. Ngameni, (2017). Electroanalyse du bleu de méthylène par une électrode à pâte de carbone modifiée par une Hydroxyle Double Lamellaire au zinc fonctionnalisée par la thiourée (Zn_2AlCO_3 -thiourée), **Doctoriales de Chimie Edition de mai 2017**, Unite de recherche et de formation doctorale en chimie et applications, Université de Yaoundé I (Cameroun),

A.P. Kameni Wendji, H.L. Tcheumi, I.K. Tonle, E. Ngameni, (2017). Electroanalyse du bleu de méthylène par une électrode à pâte de carbone modifiée par une Hydroxyle Double Lamellaire au zinc fonctionnalisée par la thiourée (Zn_2AlCO_3 -thiourée), **Journées d'Electrochimie**, Bordeaux du 26-29 juin 2017 (France).

A.P. Kameni Wendji, H.L. Tcheumi, I.K. Tonle, E. Ngameni, (2017). Détection électrochimique du méthylparathion en présence du paranitrophénol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un hydroxyde double lamellaire (Ni_3AlNO_3) fonctionnalisé, **Journées de Chimie Analytique**, Yaoundé 04-06 septembre 2019 (Cameroun).

Article scientifique publié dans un journal à comité de lecture

Aude Peggy Wendji Kameni, Hervé Leclerc Tcheumi, Ignas Kenfack Tonle, Emmanuel Ngameni, (2019). Sensitive electrochemical detection of methylparathion in the presence of paranitrophenol on glassy carbon electrode modified by a functionalized NiAl-layered double hydroxide, **Comptes Rendus de Chimie**, 1, 22-33.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Sensitive electrochemical detection of methyl parathion in the presence of *para*-nitrophenol on a glassy carbon electrode modified by a functionalized NiAl-layered double hydroxide

Détection électrochimique sensible du méthyl parathion en présence de para-nitrophénol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un hydroxyde double lamellaire (NiAl) fonctionnalisé

Aude P.W. Kameni ^a, Hervé L. Tcheumi ^{a, b}, Ignas K. Tonle ^{a, c, *}, Emmanuel Ngameni ^a

^a Laboratoire de chimie analytique, Département de chimie inorganique, Faculté de sciences, Université de Yaoundé-I, BP 812 Yaoundé, Cameroon

^b Laboratoire de chimie de l'environnement, Département des sciences environnementales, École nationale supérieure polytechnique de Maroua, Université de Maroua, BP 46 Maroua, Cameroon

^c Electrochimie et chimie des matériaux, Département de chimie, Faculté des sciences, Université de Dschang, BP 67 Dschang, Cameroon

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 September 2018

Accepted 5 November 2018

Available online xxx

Keywords:

Anionic surfactant

Organo-LDH

Methyl parathion

para-Nitrophenol

LDH-film-modified electrode

Electroanalysis

ABSTRACT

An inorganic–organic composite material was prepared by the insertion of bis(*e*-thylhexyl)hydrogen phosphate (BEHP) within the interlayer space of a nickel–aluminum–layered double hydroxide (NiAl LDH). X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and Fourier transform infrared were used to characterize the pristine and modified LDH (NiAl–BEHP), which together confirm the intercalation of BEHP in the mineral structure. Cyclic voltammetry using $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ as an anionic redox probe demonstrated a significant decrease in the anion exchange capacity of NiAl upon modification. Used as electrode modifier for methyl parathion (MP) detection, a remarkable increase in MP signal on NiAlBEHP–modified glassy carbon electrode (GCE/NiAl–BEHP) was observed, because of the high hydrophobicity character of the modified LDH. The signal assigned to the electroactivity of the nitro group being less stable than that of the reduction of the nitroso group, the use of both functions was explored for the calibration experiments. Sensitivities of $0.79 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ and $0.14 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ were obtained, with detection limits of 2.28×10^{-8} and $12.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ for nitro and nitroso groups, respectively. However, the linearity range was more important for the nitroso group (0.5–12 μM) as compared to the nitro group (0.5–3.5 μM). Moreover, the signal of the nitroso group showed poor interference with some chemical species likely to be encountered in the presence of MP. The GCE/NiAl–BEHP–modified electrode was particularly effective for the differentiation of 4-nitrophenol (4-NP) from MP. Interestingly, the decrease in the sensor sensitivity was negligible ($0.13 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$) when the calibration curve of MP was plotted in the presence

* Corresponding author. Laboratoire de chimie analytique, Département de chimie inorganique, Faculté de sciences, Université de Yaoundé-I, BP 812 Yaoundé, Cameroon.

E-mail address: itonle@yahoo.com (I.K. Tonle).

<https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.11.001>

1631-0748/© 2018 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Please cite this article as: A.P.W. Kameni et al., Sensitive electrochemical detection of methyl parathion in the presence of *para*-nitrophenol on a glassy carbon electrode modified by a functionalized NiAl-layered double hydroxide, Comptes Rendus Chimie, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.11.001>

of 1 μM of 4-NP. The poor efficiency of the sensor to quantify 4-NP was probably because of the high organophilic character of the electrode material. The developed method was successfully applied to quantify MP in spring water.

© 2018 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Mots-clés:

Surfactant anionique

Organo-HDL

Méthyl parathion

para-Nitrophénol

Électrode modifiée par un film d'HDL

Électroanalyse

Un matériau composite inorgano-organique a été préparé par insertion d'hydrogénophosphate de bis(éthylhexyl) (BEHP) dans l'espace intercouche d'un hydroxyde double lamellaire (HDL) nickel-aluminium (NiAl). La diffraction de rayons X, l'analyse thermique et la spectroscopie infrarouge ont été utilisées pour caractériser l'HDL de départ et celui issu de l'intercalation (NiAl-BEHP), techniques qui toutes ont confirmé le processus d'insertion de la molécule organique dans la structure minérale. La voltammétrie cyclique utilisant la sonde électrochimique anionique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a montré une diminution significative de la capacité d'échange anionique de l'HDL lors de la modification. Utilisé comme modifiant d'électrode pour la détection du méthyl parathion (MP), une augmentation remarquable du signal MP sur l'électrode de carbone vitreux (CV) modifiée par NiAl-BEHP (CV/NiAl-BEHP) a été observée en raison du caractère hautement hydrophobe dudit matériau. Le signal attribué à l'électroactivité du groupe nitro étant moins stable que celui de la réduction du groupe nitroso, l'utilisation des deux fonctions a été explorée pour les expériences de calibration. Des sensibilités de $0,79 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ et $0,14 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ ont été obtenues, avec des limites de détection de $2,28 \times 10^{-8}$ et $12,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivement pour les groupements nitro et nitroso. Cependant, la gamme de linéarité la plus importante a été celle présentée par le groupement nitroso ($0,5 \mu\text{M}$ à $12 \mu\text{M}$) par rapport au groupe nitro ($0,5 \mu\text{M}$ à $3,5 \mu\text{M}$). De plus, le signal du groupe nitroso a montré une faible interférence avec certaines espèces chimiques susceptibles d'interférer avec le MP. L'électrode modifiée CV/NiAl-BEHP a été particulièrement sélective vis-à-vis des deux analytes étudiés. Ce qui est plus intéressant, la diminution de la sensibilité du capteur a été négligeable ($0,13 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$) lorsque la courbe d'étalonnage du MP a été tracée en présence de $1 \mu\text{M}$ de 4-NP. Cette observation peut être attribuée au caractère organophile élevé du matériau NiAl-BEHP déposé sur l'électrode de carbone vitreux. La méthode développée a été appliquée avec succès pour quantifier le MP dans une eau de source.

© 2018 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) form a class of synthetic-layered metal-hydroxide minerals. Their synthesis in laboratory is nowadays well mastered and is relatively easy. Moreover, it is possible to easily monitor the synthetic pathways to yield a material with desired properties. One single layer of an LDH contains divalent cations octahedrally coordinated to hydroxide anions [1]. Some isomorphous substitutions of these divalent cations by trivalent cations result in permanent positive charge of the layer [1,2]. During the stacking along the *c*-axis, the layers' positive charge is balanced by hydrated anions [2–7]. These anions are in general easily exchangeable with more or less important variations in the interlayer distance depending on the size and the spatial arrangement of the guest anion. This therefore offers many possibilities in terms of LDH modification by intercalation of simple or complex anions. Literature reports the intercalation within LDHs of dyes, complexes, enzymes, and anionic surfactants [5,8–11]. These modifications facilitate and extend the application of LDHs in various fields including polymer fillers, flame retardants, and electrode materials [12–15]. One of the most important applications of LDHs is their use as adsorbent in pollution control for organic compounds such as pesticides

[10,16–18]. Increased pollution by pesticides requires improved development of remediation and quantification methods. This last aspect useful in environmental science requires both sensitive and accurate tools for fast and quantitative analyses of pesticides. Following these lines, electrochemical methods are increasingly promising because they offer a wide variety of possibilities to build efficient sensors specific to a target compound or pollutant [15,19–21].

Methyl parathion (MP) is an organophosphate insecticide widely used in agriculture. It is considered as an extremely hazardous compound with harmful effects after inappropriate exposure of humans and for the environment [21–23]. Although there are precise limitations of the concentration of MP in the environment, this compound is frequently found in wastewater and crops [19,21]. Therefore the development of reliable, fast, and inexpensive quantification methods for MP remains a daily and important preoccupation for researchers in the fields of environmental science and analytical chemistry. In addition, MP decomposes rapidly and can generate highly toxic compounds such as 4-nitrophenol (4-NP), which is one of its most abundant hazardous metabolites [24]. Thus, the presence of MP in the environment is almost an indication of that of 4-NP [25,26]. Unfortunately, because these two

compounds have the same electroactive site (the nitro group (-NO₂)), this renders their differentiation difficult by means of electrochemistry. The development of electrochemical analytical tools capable of differentiating while separately quantifying these two species in a medium is of critical importance [25,26]. In electrochemistry, a strategy used to achieve such differentiation is to modify the working electrode with a material or a substance capable of promoting a preferential adsorption of one of these two compounds. By this mean, the signal of the species having the best affinity is greatly improved as compared with the less adsorbed [25–27].

In this work, a nickel-aluminum-based LDH (NiAl LDH) was synthesized and modified with a highly organophilic compound, bis(ethylhexyl)hydrogen phosphate (BEHP; Fig. 1a). The composite material obtained was expected to take advantage of its hydrophobicity to preferentially accumulate MP solubilized in aqueous solution. The synthesized materials were first characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared (FTIR) and subsequently used as modifiers of a glassy carbon electrode (GCE). The modified

electrodes were thus applied to the electrochemical quantification of MP in aqueous solution. An important part of this analytical application also includes the detection of MP in the presence of 4-NP at this modified electrode.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and reagents

All chemicals and reagents used in the electrochemical section were of analytical grade, and used as received. MP 98.7% and 4-NP 99.7% were purchased from Sigma–Aldrich. A stock solution of MP (10^{-2} mol L⁻¹) was prepared in ethanol (95%). K₃Fe(CN)₆ (>99%) and BEHP (99%) both from Prolabo, used, respectively, as redox probe and NiAl modifier were reagent grade. A phosphate buffer solution (PBS) was used as a supporting electrolyte and was prepared by mixing molar solutions of potassium monohydrogen phosphate and potassium dihydrogen phosphate (Riedel-de-Haën). Al₂(SO₄)₃, CaCl₂, MgSO₄, Ni(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, and NaOH were of analytical grade. All of the aqueous solutions were prepared using deionized water.

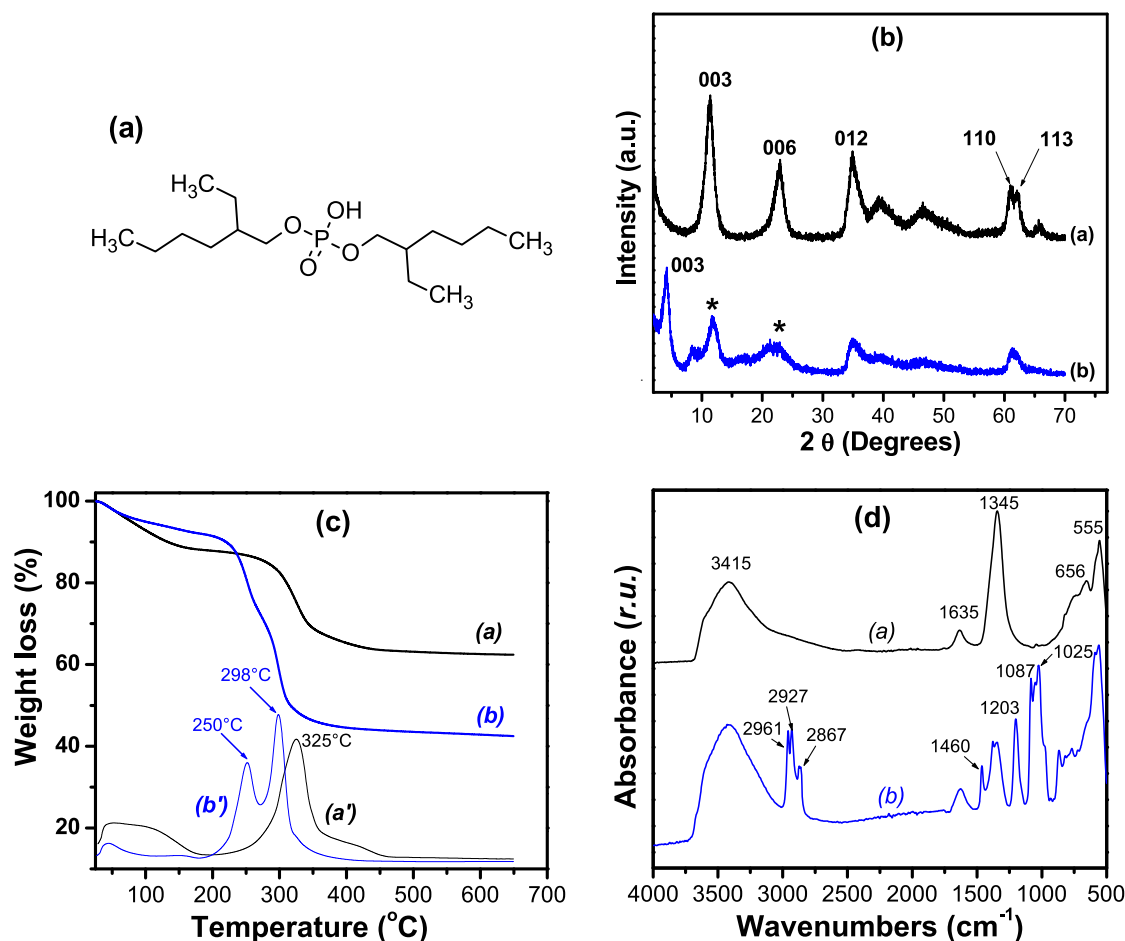


Fig. 1. (a) Chemical structure of BEHP; (b) powdered XRD patterns of (curve a) NiAl and (curve b) NiAl–BEHP. (The sign * indicates the peak of residual NiAl present in NiAl–BEHP); (c) TGA and DTG traces of (curves a and a') NiAl and (curves b and b') NiAl–BEHP; and (d) FTIR spectra of NiAl (curve a) and NiAl–BEHP (curve b).

2.2. Preparation of LDH and modified LDH

The NiAl LDH was prepared by coprecipitation method using boiling water, under inert atmosphere to avoid CO_3^{2-} in the interlayer space [28]. In practice, solutions of nickel nitrate and aluminum nitrate in the molar ratio 3/1 were prepared by dissolving, respectively, 0.045 and 0.015 mol of the corresponding compounds in 50 mL of deionized water previously boiled, under nitrogen atmosphere. The mixture was titrated with 25 mL of a sodium hydroxide solution (2 M) under inert atmosphere. During the synthesis, the temperature was maintained at 25 °C and the pH was kept constant (10.1 ± 0.5). The resulting suspension was then stirred for 16 h, filtered, and the solid obtained was collected, washed, and dried in an oven at 70 °C for 24 h.

NiAl-BEHP was prepared by mixing NiAl with 10% (w/w) BEHP in alcoholic media following the method of Coronado et al. [8]. Briefly, 0.025 g of BEHP was added to 0.25 g of NiAl in 10 mL ethanol, the dispersion was stirred at 175 rpm for 48 h at room temperature. The solution was filtered and the collected solid was washed extensively with ethanol and dried in an oven at 70 °C for 24 h.

2.3. Material characterization

Powder XRD patterns were recorded on a Bruker D5005 diffractometer operating with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), using a generator with a voltage of 45 kV and a current of 40 mA.

TGA was performed using a TA instrument Q5000 under nitrogen flow (25 mL min^{-1}) at a heating rate of 10 °C min^{-1} . Approximately 20 mg of the clay material (NiAl or NiAl-BEHP) was placed on the thermobalance, which was purged with helium gas. The measurements were recorded between 50 and 700 °C with a temperature ramp of 10 °C min^{-1} , and data analysis was performed using universal analysis 2000 software package. On each plot, the results were presented by the thermal gravimetric (TG) weight loss curve, and the first derivative of derivative of the thermogravimetric curve (DTG).

FTIR spectra were obtained in attenuated total reflectance (ATR) mode at room temperature in the spectral range 4000–500 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} using an Alpha spectrometer from Bruker Optics.

2.4. Working electrode preparation, electrochemical equipment, and procedures

Before modification, the GCE (3 mm in diameter) was polished to obtain a mirror-like surface using alumina slurry on microcloth pads, rinsed thoroughly with deionized water, then sonicated in deionized water for 4 min in an ultrasonic bath, and dried in air. For the preparation of modified electrodes, a dispersion (3 g/L) of LDH or modified LDH was first prepared with deionized water. A volume of 5 μL of the dispersion was carefully deposited on the GCE surface using a micropipette and air-dried for 45 min. The pristine LDH and organo-LDH-modified electrodes referred to as GCE/NiAl and GCE/NiAl-BEHP, respectively,

were used as working electrodes for electrochemical investigations.

Cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry (DPV) measurements were conducted with a μ -auto-lab potentiostat equipped with the general purpose electrochemical system (GPES) electrochemical analysis system (Eco Chemie, Holland), and connected to a computer. The voltammograms were recorded under quiescent conditions, immediately after the immersion of the working electrode in a conventional single compartment cell containing the electrolyte and the analyte. The curves were recorded at room temperature, at a scan rate of 50 mV/s, unless otherwise stated. The electrochemical procedure for MP analysis by stripping voltammetry involved two successive steps: accumulation of MP at open circuit condition followed by a voltammetric detection in the same medium by DPV. Precisely, 25 mL of the supporting electrolyte was introduced in the voltammetric cell and the required volume of MP solution was added by a micropipette to obtain a precise concentration of MP. Then the solution was deaerated with nitrogen for 10 min. Preconcentration was achieved by dipping the working electrode in a cell containing the supporting electrolyte solution and MP. During this step, the solution was kept under mild constant stirring. After accumulation for a predetermined time, the DPV curves were recorded.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. Structural characterization by XRD

The powder XRD pattern of the pristine material (Fig. 1b (curve a)) presents LDH characteristic peaks. The peaks at 11.4° and 22.8° (2θ) are assigned to the 003 and 006 reflections, respectively [29]. The first peak corresponds to a d_{003} of 7.75 Å. The presence of well-defined reflections 012, 110, and 113 was also observed, which are frequently used to confirm the good crystallinity of LDH [8,30]. After the reaction of NiAl with BEHP, the 003 and 006 reflections shifted to lower angles (Fig. 1b (curve b)). This usually reflects the increase in the interlayer distance, following the intercalation of bulky compound in the interlayer space of the material [8,30]. In this case, the calculated d_{003} is 21.02 Å, which corresponds to an increase on the order of 13.27 Å. This result confirms the effective intercalation of BEHP between the NiAl layers. As expected, the reflections 012, 110, and 113 remain unchanged, which is a proof that the reaction of BEHP with NiAl only promotes the swelling of the material [30]. On NiAl-BEHP XRD pattern, one also notices the presence of the 003 and 006 reflections of the unmodified NiAl (at 11.4° and 22.8°, 2θ respectively), which implies that the intercalation of BEHP was incomplete [8,30]. The intercalation performed for more than 16 h led instantly to a deintercalation of BEHP as a result of a driving force for the uptake process of the organic molecule from the interlayer space of the NiAl material. The poor solubility of BEHP in water could explain this result. Such a behavior could probably be prevented by operating in an organic

solvent in which BEHP compound is more soluble (e.g., ethanol). However, a pronounced organophilic character of the obtained material could be a drawback of its use as electrode modifier for electrochemical analyses performed in aqueous solution. Also, the low resolution of the NiAl–BEHP XRD pattern also shows that the intercalation process reduces the crystallinity of LDH, probably by partial delamination [31].

3.1.2. Structural characterization by TGA

The thermal analysis of NiAl before and after modification is presented in Fig. 1c. NiAl shows a progressive mass loss of 11.3% in the temperature range between 25 and 170 °C, attributed to the loss of water molecules adsorbed on the external surface of the material or in the interlayer surfaces. From 250 to 450 °C, there is a significant mass loss (25%) in two stages, corresponding to the dehydroxylation and the loss of nitrate ions [32,33]. The first event is fast and characterized by a well-defined DTG with a peak at 325 °C, whereas the second is much slower with a broad and poorly defined peak centered at 400 °C. After BEHP intercalation, important changes in the thermal behavior of the material are observed. The loss of water molecules at temperatures less than 170 °C represents only 6% of the material. The mass loss of 10% centered at 252 °C is attributed to the decomposition of BEHP [30,34,35]. The dehydroxylation step occurs at a much lower temperature (298 °C instead of 325 °C). The significant decrease in the amount of water in NiAl–BEHP is probably because of the partial removal of hydrated nitrate anions from the interlayer space during the intercalation of BEHP. The amount of residual water is mainly attributed to hydrated nitrate anions cointercalated with BEHP and the fraction of nonintercalated LDH still present in the composite as shown in XRD results. The decrease in the dehydroxylation temperature after intercalation is very common in the case of hydroxylated lamellar materials, including aluminosilicates [36,37]. Indeed, the intercalated compound facilitates heat diffusion between the layers, which can lead to a remarkable lowering of the dehydroxylation temperature [38].

3.1.3. Characterization by FTIR

In Fig. 1d, the FTIR spectrum of NiAl shows a wide band centered at 3415 cm^{-1} characteristic of the stretching vibration of hydrogen-bonded physisorbed and intercalated water molecules [3,37]. Similarly, the band at 1635 cm^{-1} is assigned to the bending deformations of these water molecules. The very intense band at 1345 cm^{-1} is due to nitrate ions present in the interlayer space [29,30,39]. The band characteristic of metal–oxygen bond stretching appears at 655 cm^{-1} and the sharp band at 555 cm^{-1} is caused by various lattice vibrations associated with metal hydroxide sheets [30,39].

Upon intercalation of BEHP, new bands associated with the presence of the organic modifier are observed. It is the case of the intense aliphatic C–H stretching vibration bands between 2850 and 2970 cm^{-1} . The band at 1460 cm^{-1} corresponds to the bending vibration of these aliphatic

C–H bonds [30,40]. The less intense band at 1203 cm^{-1} is assigned to the P=O bond. The bands between 1080 and 1030 cm^{-1} are due to the P–O–C bond [30,41]. The significant decrease in intensity of the bands corresponding to nitrate and that of the bending vibration of water molecules is also observed. This clearly shows that BEHP is intercalated in the anionic form by replacing the hydrated nitrate. This observation confirms the results of the thermal analyses, which indicated a significant decrease in the amount of water in the material after modification with BEHP.

3.1.4. Structural characterization by electrochemistry

The reactivity of a material at a given modified electrode strongly depends on the properties of that material. Thus, to get precise information about the influence of the functional groups of the organo-LDH, this material was characterized by ion-exchange voltammetry, by the means of film-modified electrodes. Yet, permselectivity studies based on ion exchange properties constitute a proper mean to characterize the ability of an electrode material, especially when this later can enhance the local concentration of an electrochemical probe because of favorable interactions [42]. Cyclic voltammetry is a convenient method for the monitoring of ion exchange properties of electrode materials. Fig. 2a presents the signal recorded on the bare GCE between –0.3 and 0.6 V, formed by a stable, fast ($\Delta E = 100$ mV), and reversible ($i_{pc}/i_{pa} = 1.08$) electrochemical signal, which was attributed to the electronic transformation involving $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redox system [19]. When the electrode was modified by NiAl (Fig. 2b), during the first scan, a poorly intense signal was observed, because of the barrier effect caused by the nonconductive NiAl film. Because this material is an excellent anionic exchanger, a gradual increase in the intensities of the signals with the number of scans was noticed. The saturation of the film results in the superposition of the signals after about 50 scans. This result is a proof that the LDH film accumulates $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions by anion exchange mechanism [43]. At equilibrium, the signal obtained is approximately 2-fold more intense than that recorded on the bare GCE (Fig. 2d). The NiAl film locally increases the concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ near the surface of the GCE by accumulation through anion exchange.

By covering the GCE by a film of NiAl–BEHP (Fig. 2c), a behavior similar to that obtained on NiAl film was observed. However, lower current intensities and faster film saturation were obtained. The lower currents can be explained by the decrease in the anion exchange capacity of the modified material. This shows that BEHP intercalates in the anionic form and when compared with nitrate ions (in NiAl) displays poor exchange ability. The observed accumulation is probably because of the unmodified LDH fraction present in the composite as shown by XRD and FTIR results. Overlaying the signals at equilibrium (Fig. 2d) showed that the electrode modified with NiAl–BEHP has a signal of intensity comparable to that of the bare electrode and thus approximately 2-fold less than that recorded on the NiAl film electrode.

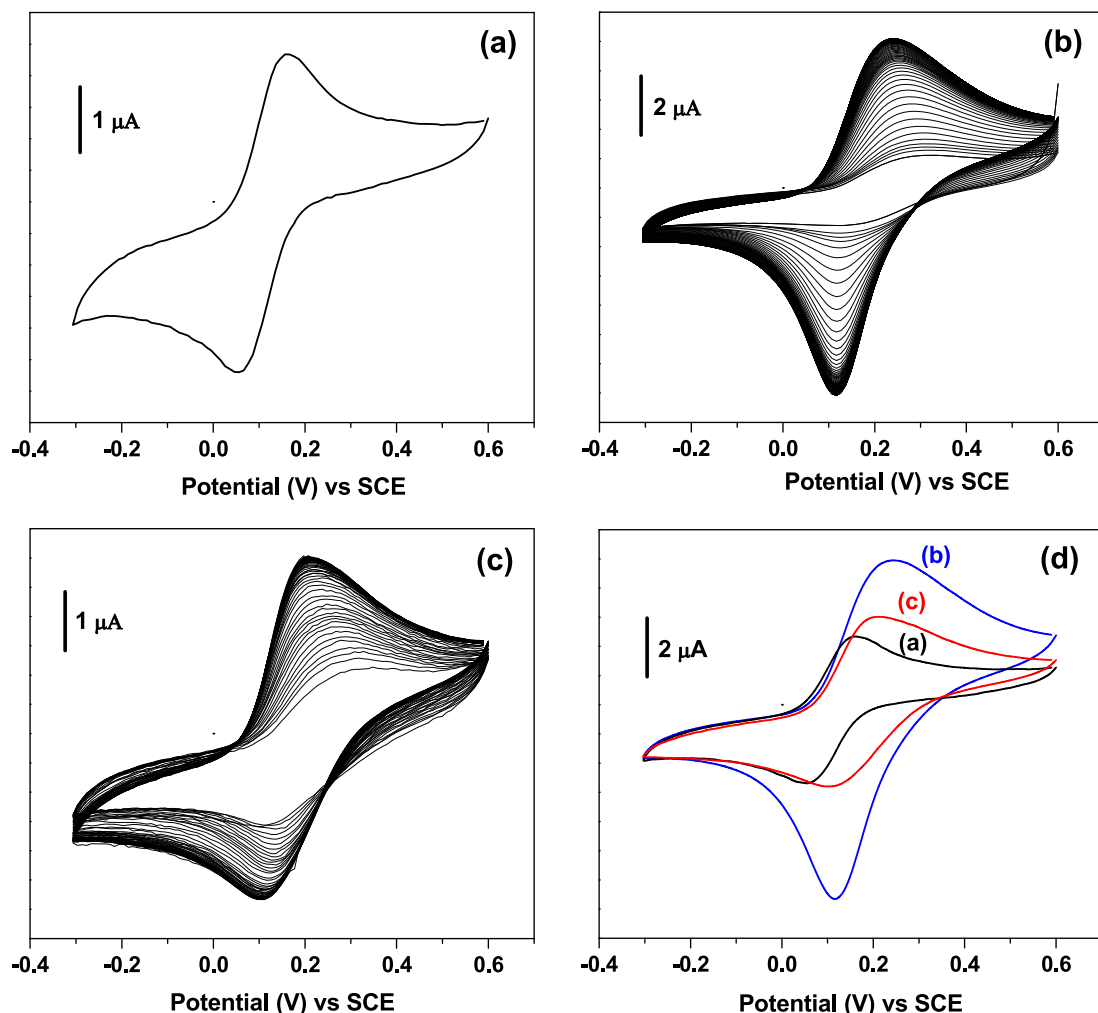


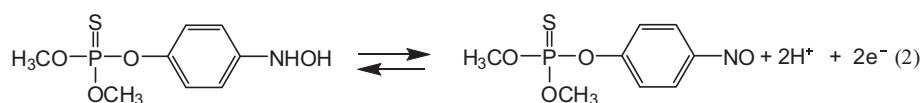
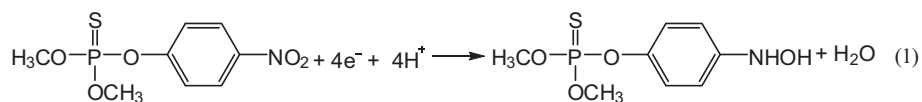
Fig. 2. Multicyclic voltammograms of 10^{-4} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ recorded in 0.1 M NaCl on (a) bare GCE, (b) GCE/NiAl, and (c) GCE/NiAl-BEHP. (d) Superimposition of voltammograms at equilibrium recorded on (curve a) bare GCE, (curve b) GCE/NiAl, and (curve c) GCE/NiAl-BEHP. Potential scan rate: 100 mV/s. SCE, saturated calomel electrode.

3.2. Application of NiAl-BEHP as electrode material for the determination of MP

3.2.1. MP behavior on bare and modified GCEs

Multisweep cyclic voltammograms of a solution of MP were recorded on GCE and on both modified electrodes (Fig. 3). The three electrodes exhibit the typical reported electrochemical signal of MP [19,44]. During the first reduction scan, only the irreversible reduction of the nitro group to the hydroxylamine group (-NHOH) according to

reaction (1) was observed. During the reverse oxidation scan, the oxidation of this hydroxylamine group to yield the nitroso group (-NO) according to reaction (2) was noticed. During the second scan, the nitroso group was converted to the parent hydroxylamine group. There was also a fast decrease in the signal intensities assigned to the reduction of the nitro group. This reduction has been widely reported in the literature and is associated with the reduction of the active surface of the electrode, caused by the adsorption of MP reduction products [19,22,44,45].



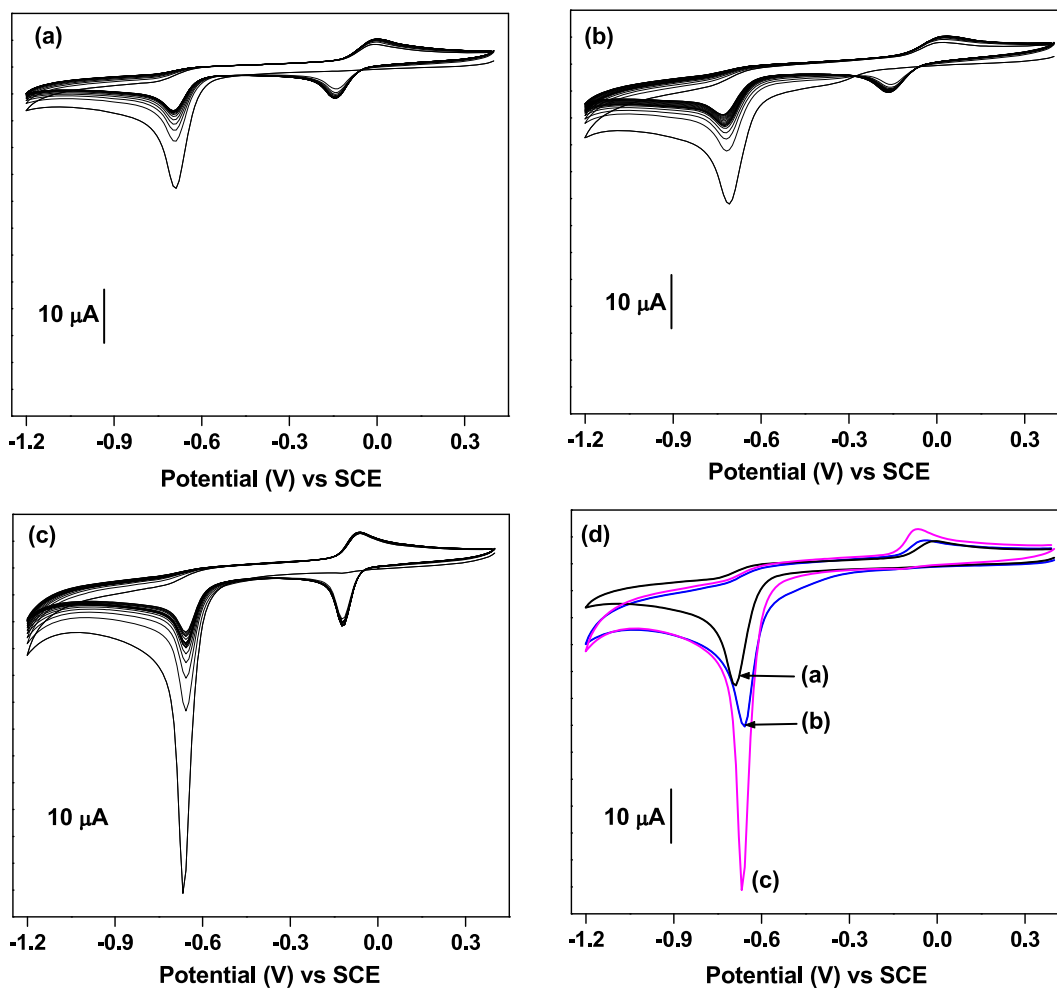


Fig. 3. Multisweep cyclic voltammograms of 5×10^{-5} M MP recorded in 0.1 M PBS (pH 7) on (a) bare GCE, (b) GCE/NiAl, and (c) GCE/NiAl-BEHP. (d) Superimposition of the first scans recorded on (curve a) GCE, (curve b) GCE/NiAl, and (curve c) GCE/NiAl-BEHP. Potential scan rate: 100 mV/s.

However, there are some remarkable differences in the electrochemical behavior of MP at different electrodes. As compared with GCE/NiAl-BEHP, the signals recorded on bare GCE and GCE/NiAl are less intense. Indeed, the current associated with the reduction of the nitro group on GCE/NiAl-BEHP was 2-fold more intense. Further observations of Fig. 3d show that the peak potential has shifted to less cathodic values (-690 mV for GCE and -666 mV for GCE/NiAl-BEHP). This potential displacement combined with the important gain in current intensities suggests a beneficial effect of the presence of the film on the signal of MP. This advantageous effect is explained by the presence of NiAl-BEHP, which improves the organophilic nature of the working electrode. Because MP is a highly organophilic compound (its solubility in water is only 24 mg/L), there will be a strong attraction (through van der Waals interactions) between this compound and the NiAl-BEHP film [19], inducing an accumulation of the pesticide at the vicinity of the active surface of the electrode. It was also noticed that the reversible system is better defined and

more intense on GCE/NiAl-BEHP. Moreover, on this electrode, this system is very stable (only small variation in current intensities was observed after several cycles). Such stability could be judiciously exploited for the quantification of MP in aqueous solution.

On GCE/NiAl-BEHP, by varying the scan rate in the range of 10–200 mV/s, excellent linearity was obtained when plotting the peak currents associated with nitro group reduction and those associated with oxidation of the hydroxylamine group as a function of the square root of the scanning rate (Fig. SI 1). According to Randles Sevcik's equation, this is a proof that both processes are controlled by mass transfer through the modified film.

As concluding remarks, one can notice that NiAl-BEHP can be used as electrode modifier to build an electrochemical sensor for MP detection. DPV is one of the most advanced and efficient techniques usually used for the detection at low concentrations of inorganic and organic compounds [46]. This technique was hereafter exploited for the sensing of MP.

3.2.2. Quantitative analysis of MP

The improvement in the electrochemical signal of MP when the NiAl–BEHP film was coated at the surface of GCE motivated its use for the quantitative electroanalysis of this pesticide. We were first interested in both the reversible signal (-NO/-NHOH system) and that corresponding to the reduction of the nitro group, although the latter is very unstable. However, good reproducibility of this signal was obtained when the electrochemical cell was slightly agitated after the recording of a signal. Only 2.8% variation of the signal was obtained for a series of 10 consecutive measurements. This is a proof that the chemical species that reduces the activity of the electrode are weakly adsorbed. Because the reduction signal of the reversible system was more intense than the oxidation one (as shown by cyclic voltammetry results), it was therefore used for the quantitative analyses experiments. However, this signal was not observed when performing a direct potential scan in the suitable potential range (between 0.25 and -0.40 V), because the nitroso group that produces this signal was not initially present in the electrolytic solution. To solve this problem, a procedure consisting of an electrolysis step at -0.8 V immediately followed by scanning step in the potential range 0.25 to -0.4 V was used. During the electrolysis step, there is the reduction of the nitro group to yield the hydroxylamine group at the vicinity of the electrode surface according to reaction (1) (see Section 3.2.1.). During the scanning step, hydroxylamine group is first oxidized to nitroso group followed by its reduction to hydroxylamine (reaction (2)). Preliminary results on the reproducibility of this signal were performed to justify its potential use as a quantitative tool for MP detection. A series of 10 consecutive signals were recorded in a 0.1 M PBS (pH 6.67) containing 5 μM MP (Fig. SI 2). The current intensities show a variation of less than 0.7%. This confirms the exceptional stability of the signal of nitroso reduction on GCE/NiAl–BEHP.

Some experimental parameters have been investigated to optimize MP detection. They include the pH of the electrolytic solution, the electrolysis potential, and the electrolysis time.

3.2.2.1. Effect of the pH on MP signal. The pH range investigated was between 4 and 11. The results obtained are shown in Fig. 4: a variation in the pH has shown a notable effect on the reduction and peak currents of both the nitro and the nitroso groups. In contrast to the nitroso group, the peaks are intense in acidic media in the case of the reduction of the nitro group (Fig. 4a and b). The observed effect is a displacement of the peak potentials toward more cathodic values (Fig. 4a and b). This effect on the potential was expected with respect to the electrochemical reactions that involve the consumption of protons to achieve the reduction reactions. Under these conditions, proton-rich media is expected to favor electron transfer at the electrode surface (which results in less cathodic reduction potentials in acidic media). In the particular case of the reduction of the nitroso group, the plot of the peak potential as a function of the pH of the

electrolytic solution is a straight line whose slope is -0.048 V/pH unit. This value is close to the standard value of -0.059 V/pH, indicating that equal numbers of electrons and protons are involved in the electrochemical reaction. In the case of the nitro group, however, a poor linearity ($R^2 = 0.94$) is observed in the pH range 4–11, with a slope of 0.015 V/pH. This result is not in agreement with the proposed electrochemical reaction (2) [47,48], which predicts an equivalent number of electrons and protons exchanged during the process. This can be due to some variation in the reaction mechanism depending on the pH of the electrochemical solution. Also, the poor variation in the peak potential at pH values greater than 8 (as compared with lower pH values) could explain such a result.

There is also a pH effect on the measured current intensities. For the nitroso group, the general trend is a slight increase in the reduction current with an increase of pH. For the nitro group, current intensities are higher in acidic media and drop sharply when pH becomes basic. The best compromise for the pH of the electrolytic solution corresponds to the values close to 7. For this reason, for the further experiments, the PBS was used at pH value close to 7 (6.67).

3.2.2.2. Effect of the electrolysis potential and electrolysis time on the reduction signal of the nitroso group. Signal recording of the nitroso group reduction needs a crucial electrolysis step to quantitatively generate the hydroxylamine group. Thus, the effects of the electrolysis potential and the electrolysis time have been scrutinized. The results obtained are shown in Fig. 5: one can realize that a potential lower than -0.6 V is required to obtain a quantitative electrolysis of MP. However, for more cathodic potentials, a gradual decrease in signal intensity is observed, probably because of competitive reactions (such as water hydrolysis with hydrogen evolution) that favor the fast diffusion of the reduced MP from the electrode surface to the bulk solution (Fig. 5a). A potential of -0.8 V was selected as the optimal to investigate other parameters. This value is in agreement with the peak potential of the MP obtained with cyclic voltammetry studies (-0.67 V). It is also noted that the peak current increases rapidly with the electrolysis time in the first 5 s (Fig. 5b). Surprisingly, at the time greater than 20 s there is a slow and gradual decrease in the reduction current. Although one can expect that a long electrolysis time ensures the quantitative conversion of the MP, very high electrolysis time can promote the diffusion of the electrolyzed species from the surface of the electrode to the bulk solution. For this purpose, 10 s was selected as the optimal electrolysis time.

3.2.2.3. Calibration curves and interference study. The calibration curves plotted for nitro and nitroso group reduction in the concentration range of 0.5–12 μM are reported in Fig. 6. For low MP concentrations (0.5–3.5 μM), the method was more sensitive when the nitro group is used (Fig. SI 3). The sensitivity recorded was 0.79 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, a value 5.6-fold higher than that

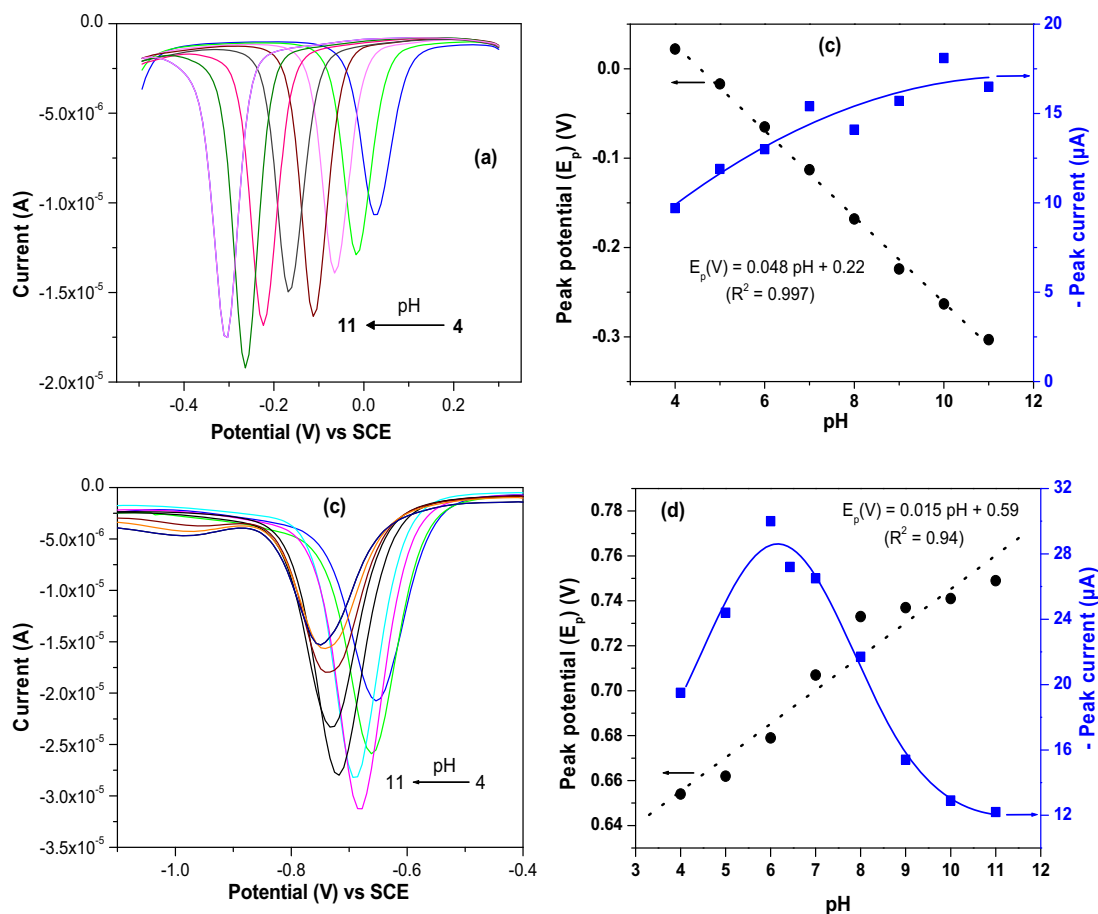


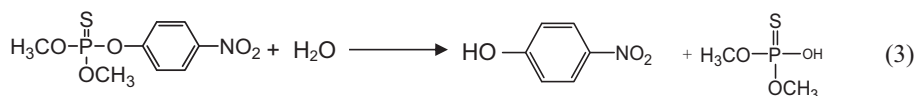
Fig. 4. Effect of pH of the detection media on the reduction of (a) 5×10^{-5} M of nitro and (b) 5×10^{-5} M of nitroso groups on GCE/NiAl–BEHP. Influence of the pH on the peak potential and peak intensity (c,d).

obtained when the reduction of the nitroso group was used ($0.14 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$). This sensitivity decreases at high MP concentration (3.5–7 μM) only when the nitro group was considered (Fig. SI 3). The resulting sensitivity drops down to a value of $0.48 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. This value is still 3.4-fold greater than the sensitivity obtained for nitroso group reduction. Although the sensitivity obtained with the nitroso group is smaller, the range of linearity of the sensor is much greater (0.5–12 μM). This is an undeniable advantage because for applications in real environmental systems, such a signal will be less sensitive to interfering species and moreover, will be effective even for high MP concentrated solutions without the need for a prior dilution step. The reduction of this function was exclusively used for further experiments. The detection limit (DL) of the investigated analyte, defined as the MP concentration yielding an analytical peak equal to the minimum detectable one, can be calculated as $\text{DL} = 3\text{Sb}/m$ [49] where Sb (μA) is the standard deviation of the blank and m ($\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$) is the slope of the linear regression equation. In this work, the estimated DL was 2.28×10^{-8} and $12.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ for nitro and nitroso

groups, respectively. A comparison of the performance of GCE/NiAl–BEHP including the limit of detection and the linear range with those reported in the literature is shown in Table 1. These results indicate that the proposed sensor exhibited DLs lower than those reported by some previous works with the same aims.

The performance of the proposed sensor for the quantification of MP in the presence of some potential interfering chemical compounds including $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , and CaCl_2 that could be found with MP in real samples has been studied. MP concentration was set at 50 μM , and the concentration of each interfering compound was progressively set at 50, 500, and 5000 μM (i.e., factors of the MP initial concentration of 1, 10, and 100). The experiments were carried out using only the reduction of the nitroso function. The results obtained show that these chemical species do not interfere when their concentration is equal or 10 times greater than the MP concentration. For much higher concentration (100 times), a decrease in the expected current was observed. Indeed, there was a current drop of about 12% for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 8% for CaCl_2 , and 24% for MgSO_4 .

Using the best experimental conditions, the voltametric method was applied to the determination of MP in a river water sample (collected downtown Yaounde, Cameroon) using the standard addition method. A volume of 25 mL of the river water sample was first analyzed on the basis of the optimized parameters established herein, and MP was not detected. By spiking the collected sample with 3 μM of MP and then submitting it to direct analysis by DPV,



a signal related to MP was clearly detected. The exploitation of the calibration graph allowed us to recover 98% of the spiked value, which is 2.94 μM . The relative standard deviation on five assayed samples was 1.18. This indicated that the proposed method could serve for the analytical determination of MP in the sample.

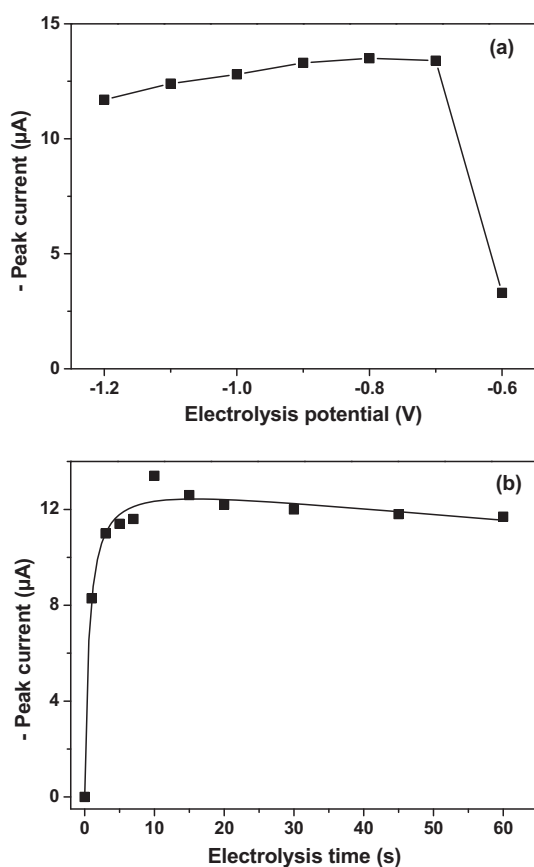


Fig. 5. Effect of (a) electrolysis potential and (b) electrolysis time on the peak intensity reduction of nitroso groups. DPV was performed for 5×10^{-3} M MP in 0.1 M PBS at pH 7.

3.2.2.4. *Detection of MP in the presence of 4-NP.* 4-NP is the most important degradation compound of MP. It results from MP hydrolysis in basic media as shown in reaction (3). Therefore, MP solution after a long storage time is likely to contain significant amounts of 4-NP as degradation byproduct. Given the chemical similarity between these two compounds, an analytical tool capable of distinguishing MP from 4-NP is of key importance.

During preliminary experiments, we found that in a solution containing an equimolar mixture of the two compounds, the signal of the nitro group gives two signals with closed peak potentials ($\Delta E = 120$ mV). On the other hand, by applying the strategy using the nitroso group reduction (electrolysis step followed by the recording of the nitroso group signal), two distinct signals well separated with $\Delta E = 174$ mV were obtained (Fig. 7). The less intense signal of 4-NP was attributed to its hydrophilic character that limits its accumulation on the surface of the electrode modified by a hydrophobic material.

When the concentration of 4-NP was set at 1 μM , the MP current increases linearly with concentration in the range of 0.5–10 μM (Fig. 8a). The sensitivity and the DL obtained for MP were $0.13 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ and 14×10^{-8} M, respectively. However, when MP concentration was set at 1 μM and 4-NP concentration varied in the range of 0.5–10 μM , a poor correlation ($R^2 = 0.95$) was obtained for the plot of the intensity of current as a function of the concentration of 4-NP (result not shown). When the concentration of the two chemical species was varied simultaneously (Fig. 8b), MP showed an excellent linear increase in the current as a

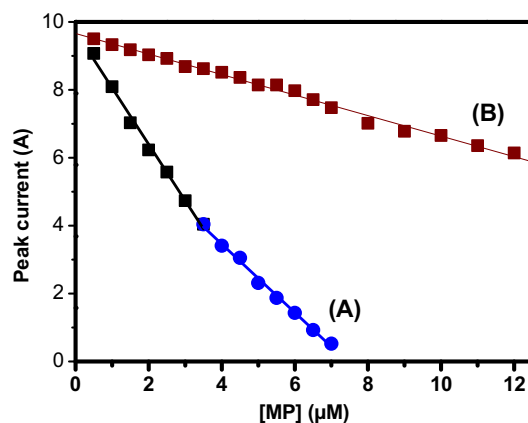


Fig. 6. Calibration curves obtained under optimized conditions in 0.1 M PBS (pH 6.7) for (curve A) nitro groups [MP] = 0.5–7 μM and (curve B) nitroso groups ([MP] = 0.5–12 μM).

Table 1

Comparison of the efficiency of some modified electrodes in the electrochemical determination of MP.

Electrode configuration	Linear range ($\mu\text{mol/L}$)	Detection limit ($\mu\text{mol/L}$)	Reference
Smectite-gemini surfactant/GCE	0.1–8.5	0.07	[19]
ZrO ₂ NPs/CPE ^a	0.019–1.14	0.0076	[22]
1,2-Tetradecanediol/kaolinite/GCE	2–14	0.09	[44]
Hydroxyapatite nanopowder/GCE	1–300	0.6	[48]
Mercury dropping electrode	0–114	15.3	[50]
Unmodified CPE	1–60	0.05	[51]
C ₁₈ -modified CPE	0–0.046	0.030	[52]
Heteropolyacid-montmorillonite clay-modified/GCE	0.076–2.66	0.076	[53]
GCE/GRGO/[Co(bpy) ₃] ^b	0.05–1700	0.0029	[54]
AChE-SF/MWNTs ^c /GCE	3.5–2000	0.5	[55]
Nafion-coated/GCE	0–15	0.05	[56]
LDHs-GNs ^d /GCE	0.0114–0.19	0.0023	[57]
Organobentonite modified/GCE	0–200	1	[58]
SiNPs/MWNTs/AuNPs ^e /Au	0.0038–19	0.0011	[59]
ZrO ₂ nanoparticles modified/Au	0.02–0.38	0.011	[60]
GCE/NiAl-BEHP	0.5–3.5	0.023	This work

^a ZrO₂ NPs/CPE: ZrO₂ nanoparticles–modified carbon paste electrode.

^b GRGO/[Co(bpy)₃]: reduced graphene oxide/cobalt 2,2'-bipyridine.

^c AChE-SF/MWNTs: acetylcholinesterase–silk fibroin/multiwall carbon nanotubes.

^d GNs: graphene nanosheets.

^e SiNPs/MWNTs/AuNPs: silica nanoparticles/multiwall carbon nanotubes/gold nanoparticles.

function of the concentration ($R^2 = 0.99$) as compared with 4-NP ($R^2 = 0.94$).

The resulted sensitivities and DLs were $-0.12 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ and $15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ for MP and $-0.03 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ and $59 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ for 4-NP. This result clearly shows that the hydrophobic nature of the electrode material favors the electrochemical detection of hydrophobic compounds as compared to the hydrophilic ones.

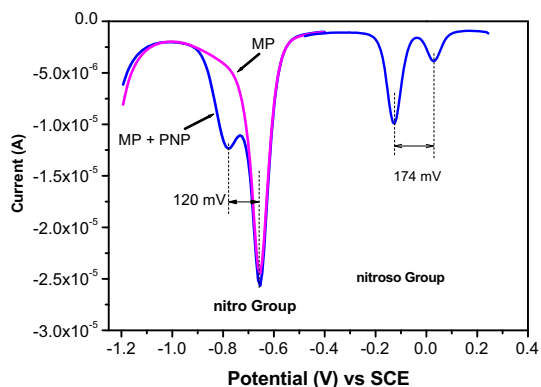


Fig. 7. DPV curves recorded in optimized conditions for equimolar mixture of 50 μM MP + 4-NP nitro group and nitroso on GCE/NiAl-BEHP.

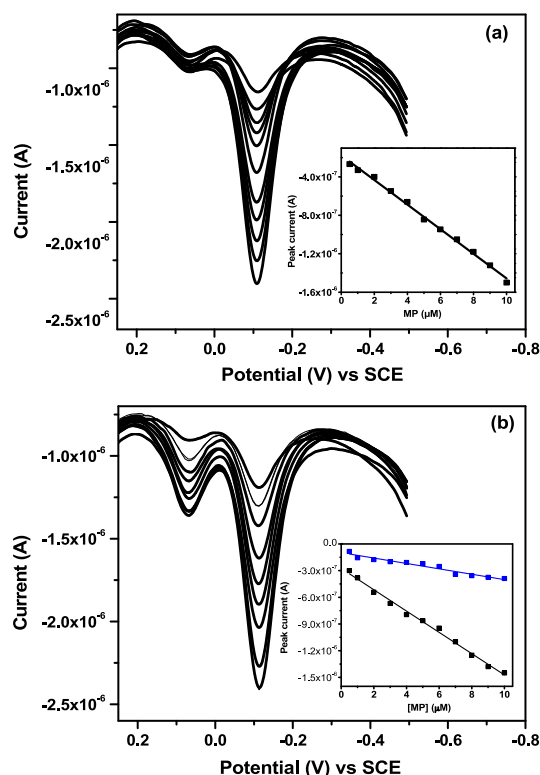


Fig. 8. (a) DPV curves recorded under optimized conditions for the detection of MP in the presence of 4-NP at a constant concentration of 4-NP (1 μM) and (b) simultaneous variation in the two species concentration between 0.5 and 10 μM . The inset in (b) shows the calibration curve of 4-NP (blue) and MP (black).

4. Conclusions

Harmful effects of pesticide upon exposure explain the development of reliable and efficient sensors for their identification and quantification in natural environments. In this context, the intercalation of BEHP in the interlayer space of a NiAl LDH yields an organic–inorganic hybrid material used to build an electrochemical sensor effective for the analysis of MP in water at a trace level. By exclusively using the reduction of the nitroso function, by far more stable as a quantification tool, it was found that

- when the concentration of some interfering species likely to be found in the same natural environments as MP was equal or 50 times greater than MP concentration, the sensor was poorly affected;
- it was possible to differentiate MP from 4-NP, one of its most abundant degradation products, which presents similar electroactive sites;
- the presence of 4-NP caused only a minor decrease in the performance of the sensor for MP quantification (the sensitivity decreases from 0.14 to 0.13 $\mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$); and
- the quantification of 4-NP was not accurate ($R^2 = 0.94$) due to the hydrophobicity of the electrode material, which prevented the accumulation of the highly hydrophilic 4-NP.

These results showed that a judicious choice of the intercalated compound in the NiAl material can allow a good separation of the electrochemical signals of chemically similar species. Such an approach could find an excellent application in the elaboration of solid stationary phases in liquid chromatography.

Acknowledgments

Financial support from The Academy of Sciences for the Developing World (TWAS) for the Advancement of Science in Developing Countries (grant no. RGA 16-515 RG/CHE/AF/AC_G1) is gratefully acknowledged. The authors thank the International Science Programme (ISP, Sweden) for its support to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.11.001>.

References

- [1] P.S. Bratterman, Z.P. Xu, F. Yaberry, Handbook of Layered Materials, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 373. Chapter 8.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- [3] S. Aisawa, S. Sasaki, S. Tairahashi, H. Hirahara, H. Nakayama, E. Narita, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 920.
- [4] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Water Res. 42 (2008) 1343.
- [5] C. Mousty, Anal. Bioanal. Chem. 396 (2009) 315.
- [6] L. Wu, J. Li, H.M. Zhang, Electroanalysis 27 (2015) 1195.
- [7] Z. Gu, J. Atherton, Z.P. Xu, Chem. Commun. 51 (2015) 3024.
- [8] E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, E. Navarro-Moratalla, A. Ribero, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 228.
- [9] V. Rives, M.D. Arco, C. Martin, Appl. Clay Sci. 88–89 (2014) 239.
- [10] S. Sasaki, S. Aisawa, H. Hirahara, A. Sasaki, H. Nakayama, E. Narita, J. Solid State Chem. 179 (2006) 1129.
- [11] T. Yoshimura, K. Esumi, J. Colloid Interface Sci. 276 (2004) 231.
- [12] L.C. Del Hoyo, Appl. Clay Sci. 36 (2007) 103.
- [13] Q. Wang, D. O'Hare Wu, Chem. Rev. 112 (2012) 4124.
- [14] Z. Zhu, L. Qu, Y. Guo, Y. Zeng, W. Sun, X. Huang, Sens. Actuators B 151 (2010) 146.
- [15] N. Baig, M. Sajid, Trends Environ. Anal. Chem. 16 (2017) 1.
- [16] C. Yia-Feng, C. Pin-Chieh, W. Shan-Li, Appl. Clay Sci. 40 (2008) 193.
- [17] F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, Appl. Clay Sci. 33 (2006) 116.
- [18] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Forano, V. Prevot, C. Mousty, E. Scavetta, B. Ballarin, L. Guadagnini, D. Tonelli, Anal. Chim. Acta 654 (2009) 97.
- [19] H.L. Tcheumi, I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, Talanta 81 (2010) 972.
- [20] A. Kumaravel, M. Chandrasekaran, J. Electroanal. Chem. 638 (2010) 231.
- [21] Y. Ni, P. Qiu, S. Kokot, Anal. Chim. Acta 516 (2004) 7.
- [22] H. Parham, N. Rahbar, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 1077.
- [23] T.F. Kang, F. Wang, L.P. Lu, Y. Zhang, T.S. Liu, Sens. Actuators B 145 (2010) 104.
- [24] T. Galeano-Diaz, A. Guilbeteau-Cambanillas, N. Mora-Diez, P. Parilla-Vazquez, F. Salinas-Lopez, J. Agric. Food Chem. 48 (2000) 4508.
- [25] I. Tapsoba, S. Bourhis, T. Feng, M. Pontie, Electroanalysis 21 (2009) 1167.
- [26] S. Fan, F. Xiao, L. Liu, F. Zhao, B. Zeng, Sens. Actuators B 132 (2008) 34.
- [27] G.T. Constantinos, C.G. Nanos, Electrochim. Acta 56 (2010) 566.
- [28] K.W. Li, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, H. Wang, C. Wang, Mater. Chem. Phys. 121 (2010) 223.
- [29] G.A. Caravaggio, C. Detellier, Z. Wronski, J. Mater. Chem. 11 (2001) 912.
- [30] F.R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich, Appl. Clay Sci. 38 (2008) 153.
- [31] B.R. Venugopal, C. Shivakumara, M. Rajamathi, J. Colloid Interface Sci. 294 (2006) 234.
- [32] O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, L. Zatorski, Appl. Catal. 73 (1991) 217.
- [33] O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro, A. Vaccari, J. Catal. 133 (1992) 231.
- [34] N. Nhlapo, T. Motumi, E. Landman, S.M.C. Verryin, W.W. Focke, J. Mater. Sci. 43 (2008) 1033.
- [35] M.R. Islam, Z. Guo, D. Rutman, T.J. Benson, RSC Adv. 3 (2013) 24247.
- [36] G.K. Dedzo, B.B. Nguelo, I.K. Tonle, E. Ngameni, C. Detellier, Appl. Clay Sci. 143 (2017) 445.
- [37] F. Wypych, W.H. Schreiner, R. Marangoni, J. Colloid Interface Sci. 253 (2002) 180.
- [38] K. Nian-Jun, W. De-Yi, J. Mater. Chem. 1 (2013) 11376.
- [39] T. Zhan, Y. Song, Z. Tan, W. Hou, Sens. Actuators B. 238 (2017) 962.
- [40] K. Nian-Jun, W. De-Yi, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 11376.
- [41] C. Wang, X. Zhang, Z. Xu, X. Sun, Y. Ma, Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 19601.
- [42] P. Ugo, M.L. Moretto, Electroanalysis 7 (1995) 1105.
- [43] B. Ballarin, M. Gazzano, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, J. Electroanal. Chem. 445 (1998) 27–37.
- [44] G.B.P. Ngassa, J. Fafard, C. Detellier, Electroanalysis 29 (2017) 2727.
- [45] F.R. Simões, R.A. de Toledo, J.L. Rodrigues, C.M.P. Vaz, Int. J. Environ. Anal. Chem. 89 (2009) 95.
- [46] M. Stojek, Pulse voltammetry, in: Scholz (Ed.), Electroanalytical Methods, 2001. Chapter II.
- [47] G.B.P. Ngassa, I.K. Tonle, E. Ngameni, Talanta 147 (2016) 547.
- [48] H. Yin, Y. Zhou, S. Ai, X. Liu, L. Zhu, L. Lu, Microchim. Acta 169 (2010) 87.
- [49] M.M. Ghoneim, A.M. Hassanein, E. Hammam, A.M. Beltagi, Fresen. J. Anal. Chem. 367 (2000) 378.
- [50] G.M. Castanho, C.P. Vaza, S.A.S. Machado, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 594.
- [51] G. Liu, Y. Lin, Electrochem. Commun. 7 (2005) 339.
- [52] L. Hernandez, P. Hernandez, J. Vicente, Fresen. J. Anal. Chem. 345 (1993) 712.
- [53] P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, Talanta 68 (2006) 686.
- [54] S. Sakthianathan, M. Govindasamy, S.M. Chen, T.W. Chiu, A. Sathiyam, J.P. Merlin, Electroanalysis 29 (2017) 1950.
- [55] R. Xue, T.F. Kang, L.P. Lu, S.Y. Cheng, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6040.
- [56] J.M. Zen, J.J. Jou, A.S. Kumar, Anal. Chim. Acta 396 (1999) 39.
- [57] H. Liang, X. Miao, J. Gong, Electrochem. Commun. 20 (2012) 149.
- [58] A.A. Rabi-Stankovic, Z. Mojovic, A. Milutinovic-Nikolic, N. Jovic-Jovicic, P. Bankovic, M. Zunic, D. Jovanovic, Appl. Clay Sci. 77/78 (2013) 61.
- [59] H. Ye, Z. Guo, M. Peng, C. Cai, Y. Chen, Y. Cao, W. Zhang, Electroanalysis 28 (2016) 1591.
- [60] G. Liu, Y. Lin, Anal. Chem. 77 (2005) 5894.